CORNEL BODEA

Tratat de biochimie vegetală

Partea a II-a COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PRINCIPALELOR PLANTE DE CULTURĂ

VOL. IV

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

Scanned with OKEN Scanner

Cu toate că industria chimică modernă, în primul rînd cea farmaceutică, prepară o gamă variată de compuși sintetici folosiți în terapeutică și în industria alimentară, totuși numeroase plante medicinale și aromatice, apreciate de medicina populară încă din antichitate, se cultivă astăzi pe suprafețe întinse, anumite părți ale acestor plante bogate în compuși biologic activi fiind larg utilizate în medicină și în industrie. La noi în țară se pune tot mai mult accentul pe valorificarea resurselor naturale interne în vederea obținerii unei game variate de medicamente. Dealtfel și pe plan mondial se constată o cerere sporită în aceste produse de origină vegetală, a cărei satisfacere necesită un material biologic de calitate superioară. Atingerea acestui obiectiv implică cunoașterea multilaterală a compoziției chimice a organelor folositoare ale plantei și a influențării acestei compoziții de către factori externi naturali sau creați de om. Acumularea în unele organe ale plantei a unor principii active fiind rezultatul proceselor metabolice care se desfășoară în toată planta, interpretarea științifică a acestei localizări — care interesează cu precădere biochimia și fiziologia vegetală — impune studierea compoziției chimice a tuturor organelor plantei.

Scanned with OKEN Scanner

Tratat de biochimie vegetală

Coordonator general CORNEL BODEA

Partea a II-a

COMPOZIȚIA CHIMICĂ
A PRINCIPALELOR PLANTE DE CULTURĂ

Vol. IV

PLANTE MEDICINALE ȘI AROMATICE

VIORICA CUCU, CORNEL BODEA. CRISTINA CIOACĂ

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Partea a II-a a tratatului de biochimie vegetală este consacrată compoziției chimice a principalelor plante de cultură. Pentru valorificarea cît mai integrală a resurselor naturale vegetale, deziderat de actualitate atît pentru țara noastră, cît și pe plan mondial, este necesară cunoașterea aprofundată a acestei compoziții chimice și a variației ei sub influența diverșilor factori. Această parte apare după un număr mai mare de ani de la ieșirea de sub tipar a volumelor I—III. Pe lîngă circumstanțe neprevăzute, întîrzierea apariției se datorește îndeosebi numărului mare de plante luate în considerare și vastului material documentar apărut în deceniile din urmă în publicații de specialitate din numeroase țări. În cazul speciilor de importanță majoră pentru tehnică, alimentație și medicină, numărul lucrărilor care se ocupă de compoziția lor chimică și de influențarea acesteia de către factorii externi este de ordinul sutelor sau chiar miilor.

Autorii care colaborează la volumele asupra compoziției chimice a plantelor de cultură s-au străduit ca în bibliografia care însoțește fiecare specie tratată, să cuprindă cu precădere lucrări mai reprezentative și mai recente, în care pot fi găsite încă alte indicații bibliografice, astfel încît cititorul interesat să se poată documenta asupra tuturor problemelor privind compoziția chimică și factorii care o influențează.

Conform unei concepții originale, după o scurtă prezentare a speciei luate în considerare, materialul privind compoziția chimică este distribuit după cum urmează:

1. Este arătată mai întîi compoziția chimică a acelor organe ale plantei care justifică din punct de vedere practic cultivarea ei, urmată de date privind compoziția chimică a celorlalte organe, precum și variația acesteia în decursul ontogenezei.

2. Sînt analizate apoi modificări survenite în compoziția chimică sub acțiunea factorilor externi, cum sînt condițiile pedoclimatice și diverse intervenții agrotehnice și agrochimice.

3. Ultima parte tratează problemele de ameliorare care vizează îmbunătățirea calitativă a organelor folositoare ale plantei.

Structura și proprietățile compușilor organici menționați în text sînt arătate în volumele anterioare I—III; acolo unde apar compuși mai recent izolați este menționată clasa căreia aparțin, iar bibliografia care însoțește fiecare dintre acești compuși permite obținerea de informații suplimentare.

Există, desigur, încă goluri sau relatări incomplete și cîteodată contradictorii în literatura de specialitate care tratează diferite aspecte ale compoziției chimice a plantelor de cultură, pe care cititorul le poate

Scanned with OKEN Scanner

desprinde din parcurgerea textului, acestea oferind sugestii pentru noi investigații.

Prin prezentarea sub aspect multilateral a compoziției chimice a plantelor de cultură, autorii speră să ofere un material documentar util atît cercetătorului biochimist, biolog, agronom, farmacist sau medic, interesat în cunoașterea compușilor chimici din diferitele organe ale unei specii, cît și specialistului care activează pe teren, preocupat de obținerea unor recolte calitativ superioare, și practicianului din diferitele ramuri ale industriei care sînt angrenate în valorificarea plantelor de cultură.

CORNEL BODEA

Scanned with OKEN Scanner

CUVÎNT INTRODUCTIV

Volumul de față este alcătuit conform concepției generale de tratare a diferitelor specii de plante de cultură, expusă în prefață. Au fost cuprinse nu numai plante medicinale și aromatice cultivate la noi în țară și în condițiile climatului european, ci și specii din regiuni calde, importante pentru medicină *(Aloe, Ammi, Cassia, Catharanthus, Cephaelis, Cinchona, Rauwolfia)* sau care pe lîngă interesul medical mai restrîns găsesc utilizare largă ca plante aromatice și condimentare *(Cinnamomum, Crocus, Curcuma, Elettaria, Eugenia, Illicium, Myristica)* sau ca tonice, stimulative *(Coffea, Cola, Thea, Theobroma)*.

Bibliografia consultată introdusă la fiecare specie în parte, cuprinde lucrări din diferite reviste de specialitate apărute pînă în anul 1980 inclusiv; s-a recurs la literatură mai veche numai acolo unde nu au fost găsite date mai recente sau unde bibliografia are valoare istorică deosebită.

Volumul se adresează celor interesați în cunoașterea și cercetarea plantelor medicinale și aromatice, farmaciști, medici, biochimiști, chimiști, agronomi, din instituții de învățămînt, cercetare și industrie.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Achillea millefolium L. . . . 11
Aloe species 17
Althaea officinalis L. 22
Ammi majus L. 26
Ammi visnaga Lamk. 29
Angelica archangelica L. 33
Anthemis nobilis L. 38
Artemisia absinthium L. 42
Atropa belladonna L. 48
Carum carvi L. 58
Cassia angustifolia Vahl. și *Cassia acutifolia*. Del. 63
Catharanthus roseus G. Don. . . . 68
Cephaelis ipecacuanha (Brot.) A. Rich. 74
Chenopodium ambrosioides L. var. *anthelminticum* A. Gray. . . . 77
Cinchona species 80
Cinnamomum camphora Nees et Eberm. 85
Cinnamomum zeylanicum Blume . 90
Coffea arabica L. 94
Cola nitida A. Chev. și *Cola acuminata* Schott et Endl. . . . 105
Coriandrum sativum L. 108
Crocus sativus L. 114
Curcuma longa L. 116
Curcuma xanthorrhiza Roxb. . 118
Datura innoxia Mill. 120
Datura metel L. 128
Datura stramonium L. 134
Digitalis purpurea L. 147
Digitalis lanata Ehrh. 160
Elettaria cardamomum (L.) White et Maton 170
Eucalyptus globulus Labill. . . 173
Eugenia caryophyllata Thunb. . . 177
Foeniculum vulgare Mill. . . .181
Glycyrrhiza glabra L. 188
Gypsophila paniculata L. . . . 194
Humulus lupulus L. 197
Hyoscyamus niger L. 209
Hyssopus officinalis L. . . . 214
Illicium verum Hook. 217
Lavandula vera DC. 219
Majorana hortensis Mnch. . . 226
Matricaria chamomilla L. . . . 231
Melissa officinalis L. 243
Mentha piperita L. 247
Myristica fragrans Houtt. . . . 262
Nicotiana tabacum L. 266
Nicotiana rustica L. 287
Papaver somniferum L. . . . 291
Pimpinella anisum L. 310
Piper nigrum L. 315
Plantago lanceolata L. și *Plantago major* L. 319
Rauwolfia serpentina Benth. . . 325
Rheum palmatum L. și *Rheum officinale* Baill. 330
Rosmarinus officinalis L. . . . 338
Salvia officinalis L. 342
Salvia sclarea L. 349
Saponaria officinalis L. . . . 354
Solanum laciniatum Ait. . . . 357
Thea sinensis L. 364
Theobroma cacao L. 378
Thymus vulgaris L. 386
Valeriana officinalis L. . . . 392
Vinca minor L. 401
Abstract 407

Scanned with OKEN Scanner

ACHILLEA MILLEFOLIUM L.

În flora spontană din Europa, Asia, America de Nord și Australia, specia perenă *Achillea millefolium* L. *(Compositae = Asteraceae)* este larg răspîndită, îndeosebi prin pășuni și fînețe. La noi în țară este cunoscută sub numele de coada șoricelului. Inflorescențele sau vîrfurile înflorite sînt recoltate pentru acțiunea lor antispastică, tonică amară și antihemoragică. Întreaga parte aeriană servește la extragerea uleiului eteric care conține azulene cu acțiune antiinflamatoare.

Specia prezintă numeroși taxoni chimici, unii foarte bogați, alții lipsiți de azulene [1, 2]. În urma cercetării unui mare număr de specii și subspecii din genul *Achillea* au fost găsite forme di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- și octoploide, care aparțin, prin capacitatea de a biosintetiza azulene, la două biotipuri. După unii autori [4], tipul azulenic ar fi numai cel tetraploid (2n = 36), iar tipurile neazulenice cele di-, hexa- și octoploide. După alți autori [5], tipul azulenic ar fi tetraploid, hexaploid și octoploid (2n = 36, 54, 72), iar cel neazulenic ar fi numai cel diploid (2n = 18). *Achillea millefolium* ssp. *millefolium* este un tip de trecere, caracterizat prin diferențe intraspecifice, cuprinzînd taxoni de tip azulenic (2n = 27) și neazulenic (2n = 54) [3—5]. *A. millefolium* ssp. *collina* Becker (Ehrendorfer) (*A. collina* Becker) este tetraploidă (2n = 36) și conține azulene [64]. Avînd în vedere aceste caracteristici, specia a fost introdusă în cultură pentru a putea fi supusă selecției cu scopul obținerii unor populații cu conținut mare în azulene.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Inflorescențele și herba

Substanțe anorganice. Cenușa din herba variază între 6,10 și 8,0%, media fiind considerată 6,99%, iar cea din flori între 6,94 și 7,81% cu media 7,54% [6]. Organele cele mai bogate în cenușă sînt frunzele rozetei bazale, mai ales pețiolul acestor frunze, iar cele mai sărace, inflorescențele. S-a semnalat în toată planta prezența elementelor Fe, Mn, Zn, Cu [68], Cd, Ni [66]. Frunzele sînt cele mai bogate iar tulpina, cea mai săracă în aceste oligoelemente; cantitatea lor variază în decursul ontogenezei [68]. Frunzele caulinare sînt relativ bogate în siliciu (1,53%). La început inflorescențele sînt mai sărace, dar în timpul creșterii plantei conținutul crește așa încît la sfîrșitul vegetației inflorescențele sînt mai bogate în Si (2,29%) decît frunzele [45, 62].

În flori s-a găsit 0,60—1,44% Ca [9], 28,3—47,0mg% Fe, 1,23—4,59mg% Zn [63], 0,85—1,44mg% Cu [8, 63], 5,94—10,60mg% Mn [7, 63].

Scanned with OKEN Scanner

Specia a fost semnalată ca plantă indicatoare de Zr [10]. În plantele crescute în zona minelor de mercur s-a găsit 0,01—0,02mg% Hg, ocazional chiar 0,05—0,10mg%, cantitatea cea mai mare fiind localizată în rădăcini iar cea mai mică în frunze [11].

Compuși organici. Uleiul eteric prezintă în diferitele organe diferențe mari, atît cantitative cît și calitative. Cele mai bogate în ulei eteric sînt inflorescențele, cantitatea variind între 0,34 și 1,40% [1, 12, 13, 27], îndeosebi în funcție de stadiul de dezvoltare al inflorescenței [14, 44]; în stadiul de boboc verde cantitatea este mai mică (0,337—0,450%), apoi crește rapid cu 300% și atinge valoarea maximă în preajma înfloririi (0,767—1,400%), pentru a scădea din nou pînă la completa înflorire (0,310—0,311%). Frunzele mature sînt mai sărace în ulei eteric decît inflorescențele (0,051—0,274%); cantitatea de ulei eteric descrește simțitor în timpul ofilirii frunzelor [44]. Frunzele din rozeta bazală prezintă conținutul cel mai mic în ulei eteric, cu un maxim la sfîrșitul vegetației [45]. Cele mai sărace în ulei eteric sînt tulpinile.

Contrar unor date anterioare care nu indică diferențe semnificative în conținutul de ulei eteric al plantelor din primul și al doilea an de vegetație [2], în cercetări mai recente s-a găsit un conținut mai mare în primul an [44]. Neconcludente sînt de asemenea datele asupra variației diurne; după unii autori, o precizare a variației nu ar fi posibilă [2], alții au găsit un conținut maxim în ulei eteric la amiază și un minim în jurul orei 19 [39], iar o cantitate maximă de azulene în uleiul eteric între orele 12 și 14 [43].

Dintre componenții uleiului eteric cele mai importante pentru acțiunea lor farmacologică sînt sesquiterpenele azulenice, care se găsesc în plantă sub formă de proazulene. În decursul izolării uleiului eteric prin antrenare cu vapori de apă proazulenele se transformă în azulene [16]. Conținutul florilor în azulene variază de la un taxon la altul. În uleiul eteric izolat din inflorescențele plantelor din flora spontană azulenele se găsesc în concentrație de 20—29% [14, 17], dar în uleiul eteric obținut de la plante cultivate și selecționate, ele ajung pînă la 50% sau chiar mai mult [1, 2, 18]. Azulena predominantă în uleiul eteric izolat este chamazulena [15, 56, 65].

Proazulenele se găsesc localizate mai ales în inflorescențe. Organele cele mai sărace în proazulene sînt frunzele rozetei bazale [45]. Conținutul în proazulene crește pînă în faza cînd majoritatea florilor din capitul sînt deschise [2, 14, 43]. Capitulele conțin înainte de înflorire cu 70—100% mai puține proazulene, dar după înflorire conținutul lor scade cu numai 10—15% [43].

Nu există o corelație pozitivă între conținutul de ulei eteric și azulene, în sensul că plantele cu conținutul cel mai mare de ulei eteric nu dau uleiul eteric cel mai bogat în azulene [43]. Dimpotrivă, s-ar părea că plantele bogate în ulei eteric sînt mai sărace în proazulene [59].

În uleiul eteric din inflorescențe s-au semnalat încă următoarele terpenoide: 0,27% triciclen, 9,40% α-pinen, 7,13% β-pinen, 6% camfen, 12,35% sabinen, 0,22% mircen, 1,30% α-terpinen, 1,70—10% limonen, 3,70% γ-terpinen, 3,7% *p*-cimen, 0,48% terpinolen, 1,40% allo-ocimen, 0,60% copaen, 1,60—10% cariofilen, 0,22% humulen, 0,08% Δ^3-cadinen, circa 10% 1,8-cineol, circa 20% camfor, circa 2% acetat de bornil, 2,55%

Scanned with OKEN Scanner

borneol, 4,30% terpinen-4-ol, mentol, linalool, acetat de linalil, geraniol, aldehidă cuminică, citral, α-tuionă și circa 9% izoartemisiacetonă [12, 19, 20,, 57, 58, 59]. Nu s-a găsit bisabolol [21].

Pe lîngă compuși terpenici s-a semnalat prezența în uleiul eteric a unor acizi organici ca acizii formic, acetic, butiric, izovalerianic, salicilic [12, 19].

Apa separată la antrenarea cu vapori de apă a uleiului eteric conține alcool metilic și etilic, formaldehidă, acetonă, furfurol și borneol [12, 19].

Herba conține o serie de lactone sesquiterpenice, care imprimă un gust amar drogului, diferite probabil după subspecie și varietate care nu este menționată întotdeauna de autori. Unele lactone sesquiterpenice sînt de tip guaianolidic, altele de tip germacran [26]. Dintre guaianolide sînt menționate achilina [24, 25, 55], desacetilmatricarina [23], austricina [27], leucodina, izolată din planta de origine mexicană și care poate fi transformată în artemazulenă [25]. Singurele guaianolide azulenogene izolate pînă acum din *A. millefolium* L. ssp. *collina* sînt 8-acetoxiartabsina (achilicina), 2,3-dihidrodesacetoximatricina și metil-izo-crotonat de 8-hidroartabsină [65, 67]. Dintre germacranolide sînt menționate acetilbalcanolida, milefolida [22] și milefina [23].

În inflorescențe mai sînt prezente flavone în cantitate de circa 0,15% [27], reprezentate în primul rînd prin 7-glicozide ale apigeninei, cum este cosmosina și 7-glucozida luteolinei [29, 30]. Sînt prezente și cantități mici de apigenină și luteolină libere [31, 32], precum și alte vreo 6 flavonoide cu structură neprecizată [30]. Din frunze a fost izolată mai recent și rutina [33]. Inflorescențele mai conțin 0,35% cumarine [27] și 3,78% taninuri hidrolizabile și condensate [27, 34].

Se găsesc în inflorescențe și glucide în cantitate de circa 3% [27], reprezentate, în ordine descrescîndă a cantităților prezente, prin: maltoză, zaharoză, glucoză, arabinoză, galactoză, dextrine [34], cît și o serie de polioli, ca inozitol, dulcitol, manitol și viburnitol [34, 35].

Din herba au fost izolați și compuși cu azot și anume proteine (4,72% în frunze proaspete) în care predomină aminoacizii leucină, acid aspartic, acid glutamic [69, 70], aminoacizi liberi [34, 70], colină (0,025%) [38, 39], betainină, trigonelină, stachidrină, L(—)-homostachidrină [37] și betonicină [34, 37], aceasta din urmă obținută mai întîi din frunze sub formă cristalină (0,05%) a fost denumită la început achileină [36].

Interesantă este acțiunea puternic antiinflamatoare a unui complex protein-glucidic, extractibil cu apă, al cărui hidrolizat conține glucidele glucoză, xiloză, arabinoză, manoză, galactoză, urme de ramnoză și aminoacizi, dintre care procentul mai mare îl reprezintă glicina, urmată de acizii asparagic și glutamic [40].

Dintr-un extract cu eter de petrol din herba s-au izolat o serie de hidrocarburi alifatice, ca tridecan, pentadecan, heptadecan, tricosan, pentacosan [34] și n-triacontan [41], constituind probabil componente ale rășinilor [27].

Au mai fost identificați în herba acizii grași palmitic [22, 34], stearic, miristic, oleic și linolic ([34], alți acizi organici ca acidul succinic, urme de acid salicilic [34], acid cafeic [30], alcooli ca alcool cerilic, fitol, β-sitosterol sub formă de acetat [22, 34], precum și compuși cu acțiune

Scanned with OKEN Scanner

vitaminică, ca acidul folic [42] şi acidul ascorbic, care se găseşte în cantitate mai mare în frunzele caulinare şi mai puţin în tulpini [45]. S-au mai semnalat saponine hemolizante [60] şi 12,5 mg% carotină [61].

Rădăcina. Mai puţin studiată, ea conţine urme de Cd, Cr, Ni, Cu, Pb [66], Fe, Mg, Zn, [68], precum şi cantităţi foarte mici de ulei eteric [12] sau este chiar lipsită de acest component, ca şi de flavone [27].

Au fost izolaţi din rădăcină şi caracterizaţi o serie de compuşi poliacetilenici, care pot fi grupaţi în poliine simple, ca esterul metilic al acizilor *cis-* şi *trans*-dehidromatricaric, ponticaepoxidul şi în amide ale unor acizi poliinici, cum este de ex. N-izobutilamida acidului matricaric [28].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Factorii ecologici influenţează conţinutul în proazulene al plantei [46]. Plantele crescute în condiţii de climă caldă şi umedă au avut un conţinut mai mare de chamazulenă în uleiul eteric izolat, decît plantele crescute în locuri uscate [47].

Insolaţia influenţează direct şi rapid conţinutul în proazulene, care creşte brusc în contact cu razele solare [43]. *Achillea millefolium,* plantă mezofită, reacţionează puternic dacă este transplantată din cîmp deschis în pădure deasă. Fotosinteza este brusc redusă şi creşte conţinutul în acid gliceric, ceea ce denotă oxidarea produşilor intermediari ai fotosintezei. Creşte de asemenea cantitatea de acid aspartic [48].

Tipul de sol influenţează creşterea plantei şi producţia de masă verde, dar nu şi conţinutul în azulene. pH-ul solului nu are nici el influenţă asupra acestui conţinut [4]. pH-ul solului a fost însă găsit în corelaţie pozitivă cu conţinutul plantei în Ca, Mo, Fe şi Cu şi în corelaţie negativă cu conţinutul ei în Mn, în timp ce conţinutul în Zn a rămas neafectat. S-a găsit o corelaţie pozitivă între conţinutul solului în azot total şi cel al plantei în Cu [49]. Umiditatea solului afectează de asemenea conţinutul plantei în oligoelemente. Astfel de ex. conţinutul plantei în Ca a fost găsit de 0,60% în sol umed şi de 1,44% în sol uscat [9].

La trecerea plantei din flora spontană în cultură scade considerabil conţinutul florilor în proazulene chiar şi în primul an de vegetaţie [2], de la 67,0 la 18,3 mg% (în medie) [43]. Semănatul achenelor de la plante din flora spontană în seră şi transplantarea plantelor în cîmp a dus la o scădere medie a azulenelor în inflorescenţe de la 87,0 la 27,6 mg%; scăderea azulenelor este mai mică atunci cînd semănatul achenelor de la plante din flora spontană se face direct în cîmp (de la 87,0 la 45,1 mg%) [43].

După unii autori, îngrăşămintele nu au efect asupra conţinutului în azulene [2], după alţii îngrăşămintele minerale complete NPK, măresc acest conţinut [4]. Planta pare să fie însă indiferentă la Ca [50].

S-au făcut experienţe cu ierbicidele aplicate la plantele de pajişte care au inclus şi *A. millefolium;* s-a constatat că planta este sensibilă la simazin şi atrazin dacă ierbicidele ajung la rădăcina ei [51, 52].

Scanned with OKEN Scanner

Ameliorare. Conținutul plantei în proazulene este un caracter ereditar, care rămîne dominant în descendenți. De aceea prin selecție se pot obține linii îmbogățite în proazulene [39, 43]. La plantele cu conținut mare în proazulene, caracterul ereditar se regăsește în descendenți într-o proporție mai mică (37,5—48%) decît la plantele cu un conținut mijlociu (72—85%). Prin selecție repetată timp de trei ani s-au obținut linii cu un conținut mediu de 65,7 mg% și chiar 82,3 mg% proazulene în inflorescențe [43].

Pentru a se urmări caracterul ereditar al conținutului în proazulene și alți componenți s-au ales din peste 1 000 de indivizi 15 clone cu conținut variat în ulei eteric (0,12—1,35%) și azulene (5—200 mg%) și cu indice variat de amăreală (1—12). Nu s-au putut găsi corelații cantitative între aceste trei grupuri de principii active, dar toate caracteristicile au persistat de-a lungul a 4 ani de experimentare [53].

Prin colchicinizare s-au obținut plante tetraploide, care au dat un ulei eteric cu conținut în azulene de 1,2 ori mai mare [54].

Bibliografie

1. E. STAHL, *Pharmazie*, **7**, 863 (1952); *Planta Med.*, **3**, 50 (1955); *Chem. Ber.*, **87**, 202 (1954).
2. M. KUCERA, *Pharmazie*, **11**, 239, 604 (1956).
3. P. TETENYI et al., *Pharmazie*, **19**, 56 (1964).
4. M. OSWIECIMSKA, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **14**, 539 (1962); **15**, 471 (1963); **18**, 185, 191, 199 (1966); *Planta Med.*, **16**, 201 (1968); **25**, 389 (1974); *Herba Polon.*, **19**, 207 (1973).
5. S. PLCHOVA et al., *Planta Med.*, **19**, 75 (1971).
6. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, **8**, 189 (1965).
7. K. C. KUHN, *Deut. Apoth. Ztg.*, **92**, 799 (1952).
8. V. D. RUDIN, *Tr. Stavropol Selskokhoz Inst.*, **12**, 21 (1962).
9. W. S. ILJIN, *Rev. Fac. Agr. Univ. Central Venezuela*, **1**, 371 (1955).
10. N. N. NIKONOVA, „Teor. Vop. Fitoindikatsii", 1971, p. 179.
11. A. P. BOLSHAKOV et al., *Biol. Rol. Mikrokhem. Ilch. Primen. Scl. Khoz. Med.*, **1**, 98 (1970).
12. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 641.
13. W. PEYER, *Deut. Apoth. Ztg.*, **55**, 1 (1940).
14. E. RÁCZ-KOTILLA și G. RÁCZ, *Farmacia*, **9**, 729 (1961); *Rev. Roum. Biol. Bot.*, **14**, 345 (1969).
15. L. RUZICKA și E. RUDOLPH, *Helv. Chim. Acta*, **9**, 118 (1926).
16. K. GRAHAM, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **22**, 819 (1933).
17. U. WEBER și E. STAHL, *Arch. Pharm.*, **286**, 110 (1953).
18. U. HAGENSTRÖM și K. SCHMERSAHL, *Planta Med.*, **2**, 51 (1954).
19. R. E. KREMERS, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **10**, 252 (1921); **14**, 399 (1925); *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 717 (1923).
20. M. Y. HAGGAG et al., *Planta Med.*, **27**, 361 (1975).
21. M. GAWLOWSKA și J. SENDRA, *Farm. Polska*, **30**, 131 (1974).
22. J. HOCHMANNOVA et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **26**, 1826 (1961).
23. SH. Z. KASYMOV și G. P. SIDYAKIN, *Khim. Prir. Soedin*, **8**, 246 (1972).
24. S. J. SMOLENSKI et al., *Lloydia*, **30**, 144 (1967).
25. A. ROMO de VIVAR și F. OLMOS, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **12**, 212 (1968).
26. E. TYIHAK, et al., *Naturwiss.*, **52**, 209 (1965).
27. K. S. TILLYAEV, et al., *Rast. Resur.*, **9**, 58 (1973).
28. F. BOHLMANN et al., *Chem. Ber.*, **95**, 1742 (1962); **106**, 1328 (1973); **107**, 1038 (1974).

Scanned with OKEN Scanner

29. L. HÖRHAMMER et al., „Cong. Sci. Farm. Conf. Comun.", 21 st. Pisa 1961, p. 578; *Magy. Kem. Folyoirat*, **70**, 3931 (1964).
30. M. OSWIECIMSKA și J. MIEDZOBRODZKA, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **18**, 601 (1966).
31. N. A. KALOSHINA și I. D. NESHTA, *Khim. Prir. Soedin*, **9**, 273 (1973).
32. A. MICHALUK, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **14**, 347 (1962).
33. I. D. NESHTA et al., *Khim Prir. Soedin.*, **8**, 676 (1972).
34. CH. IVANOV și L. YANKOV, *God Vissh. Khimikoteckhnol. Inst. Sofia*, **14**, 1, 61, 73, 195, 223 (1976), (Pub. 1971).
35. V. PLOUVIER, *Compt. Rend.*, **251**, 131 (1960).
36. F. M. MILLER și L. M. CHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1353 (1954).
37. M. PAILRE și G. W. KUMP, *Monatsh. Chem.*, **90**, 396 (1959); *Arch. Pharm.*, **293**, 646 (1960).
38. S. BAUER et al., *Chem. Zvesti*, **10**, 528 (1956).
39. A. MICHALUK și M. OSWIECIMSKA, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **8**, 125, 233 (1956).
40. A. S. GOLDBERG et al., *J. Pharm. Sci.*, **58**, 938 (1969); US Pat. 3, 522, 350 (1970).
41. R. L. MC MURRAY, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **21**, 856 (1932).
42. I. R. GNIDERS, „Nekotorye Vopr. Farmat. Sbornik Nauk. Trudov Vyssh. Farm. Ucheb. Zavedenii Ukr. SSR", 1956, p. 137.
43. E. RÁCZ-KOTILLA, Teză de doctorat, Facultatea de Farmacie Tg. Mureș, 1962.
44. A. RUMINSKA, *Acta Agrobot.*, **23**, 53 (1970); *Wiss. Z. Karl Marx, Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **14**, 429 (1965).
45. J. JASKONIS, *Liet TSR Moksen Akad. Darb.* Ser. C, *1* 81 (1971).
46. J. MATHÉ, et al., *Pharmazie*, **18**, 568 (1963); *Herba Hung.*, **2**, 43 (1963).
47. J. BREINLICH, *Pharm. Ztg.*, **115**, 1699, 1713 (1970).
48. I. A. TARCHEVSKII et al., *Botan. Zh.*, **47**, 1366 (1962).
49. D. GYÖRI și G. TÖLGYESI, *Agrokém. Talajtan*, **17**, 77 (1968).
50. F. LATTES, *Compt. Rend.*, **254**, 922 (1962).
51. M. PLOSZYNSKI și H. ZURAWSKI, *Pomietnik Pulawski*, **21**, 227 (1966).
52. E. HOAGLAND și G. GRAF, *Weed Sci.*, **20**, 303 (1972).
53. J. KOZLOWSKI și J. LUTOMSKI, *Planta Med.*, **17**, 226 (1969).
54. J. DEUFEL, *Pharmazie*, 9, 756 (1954).
55. J. N. MARX și E. H. WHITE, *Tetrahedron*, **25**, 2117 (1969).
56. A. MEISELS și A. WEIZMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3865 (1953).
57. E. A. BEJNAROWICZ și S. J. SMOLENSKI, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 2160 (1968).
58 A. J. FALK et al., *Lloydia*, **37**, 598 (1974).
59. H. POPESCU și E. KATZ „37th Int. Cong. Pharm. Sci. Hague", 1977, p. 158.
60. M. ROBERG, *Ber. Dtsch. Bot. Ges.*, **55**, 299, 309 (1937).
61. LJ. GRLIC, *Acta Pharmac. Jugosl.*, **2**, 112 (1952).
62. S. PASLAWSKA și R. PIEKOS, *Acta Pharmac. Jugosl.*, **27**, 89 (1977).
63. G. TÖLGYESI, *Agrokém. Talajtan*, **11**, 203 (1962).
64. A. SHALAB și G. VERZÁR-PETRI, *Planta Med.*, **36**, 291 (1979).
65. G. VERZÁR-PETRI et al., *Planta Med.*, **36**, 273 (1979); *Herba Hung.*, **18**, *2*, 83 (1979); **19**, *1*, 105 (1980).
66. K. PILEGAARD, *Bot. Tidsskr.*, **73**, *3—4*, 167 (1978).
67. B. N. CUONG et al., *Phytochemistry*, **18**, 331 (1979).
68. D. ZIMNA și U. JASEK, *Ann. Acad. Med. Gedanensis*, 9, 269 (1979).
69. W. FRANKE și M. LAWRENZ, *Herba Hung.*, **19**, *1*, 71 (1980).
70. T. PERSECA et al., *Contrib. Bot. Univ. Cluj*, **1979**, 347.

Scanned with OKEN Scanner

ALOE SP.

Speciile de *Aloe (Liliaceae)* sînt plante cu frunze suculente, de regiuni calde, deşertice, originare din estul şi sudul Africii, răspîndite azi pînă în regiunea mediteraneană şi India. Din cele circa 200 de specii ale genului numai trei sînt utilizate în medicină. *Aloe ferox* Mill. creşte în sudul Africii şi produce sortul comercial Aloe de Cap, care se obţine de la planta din flora spontană. *Aloe vera* L. *(A. vulgaris* Lam., *A. barbadensis* Mill.), specie originară din nordul Africii, a fost introdusă în cultură în Antile şi furnizează sortul comercial Aloe de Barbados, de Curaçao sau din America Centrală. Astăzi specia este cultivată mai ales în insula Aruba din Antilele Olandeze. *Aloe perryi* Baker, care creşte în estul Africii, peninsula Arabia şi insule din Oceanul Indian, furnizează sortul comercial Aloe de Sokotra cel mai de mult cunoscut, dar astăzi aproape abandonat.

Se recoltează frunzele, din care se extrage sucul care se concentrează pînă la reziduu uscat, acesta reprezentînd drogul aloe. După felul cum se concentrează acest suc, mai repede sau mai încet, se obţin două sorturi comerciale, cunoscute sub numele de *Aloe lucida* şi respectiv *Aloe hepatica.*

Aloe este un produs foarte apreciat pentru acţiunea sa purgativă. În doze mici este stomahic şi colagog. Sucul proaspăt are acţiune favorabilă în diverse dermatoze.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Frunzele

Substanţe anorganice. Frunzele conţin cantităţi apreciabile de elemente biologic importante. Conţinutul în substanţe minerale variază mult în funcţie de locul unde creşte planta şi de momentul în care a fost recoltată proba pentru analiză [3]. În drogul aloe cenuşa reprezintă 1—4% [1]. Sucul liofilizat conţine 4,7% Ca, 1,45% Na, 6,6% K, 12,2% Cl şi 0,01% Mn [2].

Compuşi organici. Componenţii răspunzători de acţiunea purgativă sînt compuşi antracenici. Dintre aceştia cel mai important şi caracteristic este antraglucozida aloina, numită şi barbaloină, obţinută din sucul de *Aloe* încă din anul 1851. Structura aloinei a fost elucidată însă abia în anul 1952 [4, 5, 6] (Vol. II, p. 812). Ea se găseşte în planta proaspătă sub forma a doi diastereoizomeri care se deosebesc prin poziţia glucozei la C-10 [38].

BIBLIOTECA

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul în aloină a sucului din frunzele proaspete variază după specie. Astfel, în frunzele de *A. ferox* el se situează între 7,9—12,5%, iar în cele de *A. africana* Mill., un hibrid al speciei *A. ferox,* între 3,8—5,2% [9]. Conținutul în aloină a fost determinat mai ales în sucul uscat; el variază mult în funcție de proveniență și de sortul comercial al drogului. Astfel în aloe de Cap conținutul variază între 11—27%, în aloe de Curaçao între 33—40%, în aloe de Socotra între 22—26%, în aloe din estul Africii între 23—28%, iar în aloe de India între 26—36% [7, 8]. Conținutul în aloină variază și în decursul perioadei de vegetație; în *A. ferox* din sudul Africii el crește din iarnă (iulie) spre vară (februarie), apoi descrește spre iarnă; se poate vorbi despre un maxim în lunile de vară, șase luni după înflorirea plantei [9, 10].

Izobarbaloina a fost considerată mult timp ca al doilea component de seamă alături de aloină în produsul aloe de Barbados [11] și găsită apoi și în alte sorturi de aloe [7]. După unii ar fi un stereoizomer al aloinei [5], după alții ar fi înrudită cu homonataloina [7]. Cercetări mai noi au demonstrat însă că izobarbaloina nu este o substanță unitară ci un amestec [13]. În aloe de Barbados se găsește în proporție de 14,5%, iar în aloe de Curaçao în proporție de 11,8—14,5% [8].

În unele specii sau taxoni foarte bogați în aloină, o parte din aceasta se găsește legată cu încă o moleculă de oză într-o legătură O-glicozidică. Această glicozidă, numită aloinozidă, este 3-ramnozida aloinei. Se cunosc doi izomeri, aloinozida A și aloinozida B [7, 8, 9]. Aloinozidele se găsesc în aloe în concentrație de 5,1—7,9% [9]. În decursul perioadei de vegetație, aloinozidele variază complementar cu aloina, cînd aceasta crește ele scad [9]. Aloeemodina a fost găsită uneori în drogul aloe în mici cantități [7]. După unii autori însă, planta n-ar conține aloeemodină liberă; ea s-ar forma în timpul obținerii sucului din frunze în urma unui proces de fermentare și oxidare [14]. Aloeemodina se găsește și legată sub formă de aloeemodin-ramnozidă [7]. Dintre derivații antracenici se mai semnalează în aloe de Curaçao crisofanol liber [15] și legat C-glicozidic [8].

Drogul aloe conține o apreciabilă cantitate de rășină, care variază după sortul comercial și proveniență între 16—63% [1]. Prin hidroliză alcalină, rășina pune în libertate, după proveniență, acid acetic, acid cinamic sau acid *p*-cumaric, care esterifică probabil un rezinotanol de structură necunoscută, prin hidroliza acidă a căruia se eliberează arabinoză [7, 8, 16]. Rășina se găsește în cantitate mare în speciile cu aloină [17]; de aceea după unii autori ea ar putea include componenți antracenici [7]. A fost caracterizată în ultimul timp prin constante termoanalitice și spectrofotometrice [18].

Compușii cromonici, de curînd izolați, au fost într-un timp confundați cu rășina din cauza unor reacții de culoare asemănătoare [7, 19, 20]. Acest tip de compuși sînt reprezentați printr-o 7-hidroxicromonă, numită aloesonă și prin derivatul său 8-glucozilic, numit aloesină [9, 20, 21], care corespunde structurii 2-acetonil-8-D-glucopiranosil-7-hidroxi-5-metilcromonă [22]. Recent s-a izolat o nouă glucozidă amară, 4-β-glucozida 7,4-dihidroxi-5-metil-benzopiran-2-iliden-metilacetatului,

Scanned with OKEN Scanner

numită aloenină, unicul exemplu de cromenă naturală cu grupul carbometoximetilenic la C-2 [23].

Sucul obținut prin presarea frunzelor de *Aloe vera* conține un complex de compuși format din mici cantități de α-D-glucoză, o aldopentoză neidentificată, poliuronide, acizi organici, aminoacizi liberi, 0,013% proteine conținînd 18 aminoacizi, lipide și vitamine din grupul B [24, 25, 37]. Poliuronidele extrase din sucul frunzelor sînt recomandate pentru tratamentul rănilor deschise și arsurilor. Ele conțin glucoză, manoză și acizi uronici (glucuronic, galacturonic sau manuronic). Una din poliuronide a fost purificată și i s-a stabilit structura [26, 27], ca și a unor glucomanani [39].

Conținutul în acizii organici al sucului variază în decursul perioadei de vegetație. Acesta sporește încet din toamnă pînă primăvară apoi crește repede în timpul lunilor calde de vară (decembrie—februarie pentru *A. ferox* din sudul Africii), după care scade de asemenea repede [9]. A fost urmărită și variația diurnă; în timpul nopții conținutul în acizi organici crește cu 83% față de conținutul din timpul zilei. Plantele cultivate în vase prezintă o variație diurnă mai mică decît cele cultivate în condiții de cîmp [17].

O substanță denumită aloeulcina separată de curînd din sucul frunzelor de *A. ferox,* are acțiune inhibitoare asupra decarboxilazei aminoacizilor aromatici și asupra histidin-decarboxilazei [28]. Tot din frunze de *A. ferox* s-a obținut un extract liofilizat cu acțiune inhibitoare, *in vivo,* asupra sarcomului 180 și a carcinomului Erlich; din această fracțiune s-a separat o substanță pură, denumită alomicină, considerată răspunzătoare de acțiunea extractului [29]. Frunzele conțin un antigen comparabil ca acțiune cu fracțiunea proteinică C din tuberculină [30].

În frunze se mai semnalează urme de ulei eteric [8, 31] și substanțe hormonosimilare [32]. Ceara cuticulară a frunzelor de *Aloe* conține alcani și acizi alcanici [33], iar fracțiunea lipidică cantități apreciabile de colesterol, campesterol, β-sitosterol și lupeol. In *A. barbadensis* s-a pus în evidență un alcaloid neidentificat [37].

Florile. Cele de *A. ferox* nu conțin antrachinone, nici rășină [9]. Este prezent acidul ascorbic al cărui conținut crește odată cu formarea florilor, dar nu proporțional cu greutatea lor. În florile deschise conținutul rămîne constant. Florile diverselor specii de *Aloe* conțin acid ascorbic în cantități diferite [34]. În nectarul florilor unor hibrizi de *Aloe* au fost găsiți aceiași aminoacizi liberi ca și în cel al ambilor părinți [36].

Semințele și fructele. Cele de *A. ferox* și *A. africana* conțin compuși care se colorează în roșu cu alcalii, sugerînd prezența antrachinonelor, care rămîne totuși îndoielnică. În tot cazul aloeemodina este absentă [9]. În fructe a fost găsit acid ascorbic, în cantități diferite după specie; conținutul scade pe măsură ce fructul se maturizează [34].

Rădăcina și scoarța tulpinii. Cele de *A. ferox* nu conțin antrachinone, nici rășină; este prezent un compus flavonic cu fluorescență verzuie [9].

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Temperatura influențează pozitiv acumularea aloinei în frunze [10]. Între acumularea de aloină și precipitații nu s-a putut stabili o corelație. Totuși s-a observat că o ploaie puternică, survenită înainte de recoltarea probei de analizat, a provocat o scădere a conținutului în aloină, în timp ce ploaia slabă n-a avut nici o influență [10]. Umiditatea relativă și presiunea atmosferică nu influențează conținutul în aloină, dar vîntul pare să aibă un efect negativ asupra acestui conținut [10]. Între factorii climatici și conținutul în acizi organici nu s-a putut observa vreo relație [9].

Tratarea speciei *A. vera* cu o soluție 0,25% hidrazidă maleică a provocat o sterilitate masculină permanentă. Acțiunea este similară cu a substanțelor radiomimetice [35].

Concentrații mici de NaCl adăugate unor culturi de *A. vera* în vase cu nisip, n-a influențat apreciabil malat- și succinat-dehidrogenaza, dar a afectat glutamat-piruvat-transaminaza; concentrații mai mari de NaCl au inhibat activitatea celei din urmă, în schimb au stimulat activitatea glutamat-oxalacetat-transaminazei [12].

Bibliografie

1. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1929, p. 147.
2. G. D. BOUCHEY și G. GJERSTAD, *Quart. J. Crude Drug Res.*, **9**, 144 (1969).
3. S. A. KOZAK et al., *Fiziol. Aktiv. Veshchestva Respub. Mezhvedom. Sb.*, *3*, 302 (1971).
4. H. MÜHLEMANN, *Pharm. Acta Helv.*, **27**, 17 (1952).
5. R. A. BARNES și W. HOLFELD, *Chem. Ind.*, **75**, 873 (1956).
6. J. E. HAY și L. J. HAYNES, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3141.
7. L. HÖRHAMMER et al., *Arzneim. Forsch.*, **13**, 537 (1963); *Pharm. Ztg.*, **108**, 259 (1963); *Naturforschung*, **196**, 227 (1964); *Deut. Apoth. Ztg.*, **105**, 827 (1965).
8. G. BITTNER, Dissertation, Univ. München, 1963.
9. T. J. MC. CARTHY, Teză, Univ. Rhodes, 1967; *Planta Med.*, **16**, 348 (1968); 17, 1 (1969).
10. T. J. MC. CARTHY și M. C. B. VAN OUDTSHOORN, *Planta Med.*, **14**, 62 (1966).
11. E. LEGER, *Bull. Soc. Chim. France*, **23**, 787 (1900); *J. Pharm. Chim.*, **16**, 592 (1902).
12. S. M. KARMARKER și T. P. RANGANATHAN, *Indian J. Exp. Biol.*, 9, 123 (1971).
13. M. DURAND și R. PARIS, *Ann. Pharm. Franc.*, **18**, 846 (1960).
14. W. AWE și H. J. KUEMMEL, *Arch. Pharm.*, **295**, 819 (1962); *Sci. Pharm.*, **31**, 148 (1963).
15. N. Y. MARY et al., *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **45**, 229 (1956).
16. H. AUTERHOFF și B. BALL, *Arzneim. Forsch.*, **4**, 725 (1954).
17. T. J. MC. CARTHY și C. H. PRICE, *Planta Med.*, **14**, 146, 200 (1966).
18. E. CIANETTI și M. D. CERBO, *Pitture Vernici*, **43**, 282 (1967); 44, 162 (1968).
19. H. BÖHME și L. KREUTZIG, *Deut. Apoth. Ztg.*, **103**, 505 (1963).
20. T. J. MC. CARTHY și L. J. HAYNES, *Planta Med.*, **15**, 342 (1967).
21. D. K. HOLDSWORTH, Teză, Univ. London, 1964; *Planta Med.*, **19**, 322 (1971); **22**, 54 (1972)
22. L. J. HAYNES et al., *J. Chem. Soc.*, **1970**, 2581.
23. T. SUGA et al., *Chem. Lett.*, **7**, 547 (1972).
24. G. GJERSTAD, *Advan. Front. Plant. Sci.*, **28**, 311 (1971).

Scanned with OKEN Scanner

25. O. S. STEPANOVA et al., *Fiziol. Aktiv. Veshchestva Respub. Mezhvedom, Sb.*, 3, 290 (1971).
26. A. FARKAS, Neth. Pat., 297, 511 (1965); Australian Pat. 273, 574 (1967).
27. A. FARKAS și R. A. MAYER, US. Pat. 3, 362, 951 (1968).
28. I. YAMAMOTO, *Toho Igakkai Zasshi*, **17**, 361 (1970).
29. S. MONOE, *Toho Igakkai Zasshi*, **16**, 365 (1969).
30. L. M. PAGE și T. CZERKOWICZ, *Tech. Bull. Registry Med. Technologists*, **36**, 110 (1966).
31. T. D. ROWE și L. M. PARKS, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **30**, 262 (1941).
32. E. KOSHIMURA și S. OKASAKI, *Pharm. Bull. (Tokyo)*, **2**, 65 (1954).
33. G. A. HERBIN și P. A. ROBINS, *Phytochemistry*, **8**, 1985 (1969).
34. A. DELEO si V. CAMARRONE, *Lav. Ist. Bot. Giardino Colon. Palermo*, **23**, 5 (1968); **24**, 209 (1970).
35. R. S. GUPTA și C. P. MALIK, *Acta Bot.*, **17**, 51 (1971).
36. J. BAKER și H. G. BAKER, *New Phytolog.*, **76**, 87 (1976).
37. G. R. WALLER et al., *Proc. Okla. Acad. Sci.*, **58**, 69 (1978).
38. M. GRÜN și G. FRANZ, *Pharmazie*, **34**, 669 (1979).
39. G. MANDAL și A. DAS, *Carbohyd. Res.*, **87**, 249 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

ALTHAEA OFFICINALIS L.

Specia *Althaea officinalis* L. *(Malvaceae)* este o plantă ierboasă, perenă, originară din regiunea de est a Mării Mediterane. Fiind cultivată de multă vreme, s-a răspîndit, scăpată din cultură, în aproape toată Europa, vestul Asiei pînă în Siberia și în America de Nord. Astăzi se cultivă în numeroase țări europene, ca R. F. Germania, R. D. Germană, Franța, Italia, țările balcanice, U.R.S.S.

Se recoltează rădăcina, frunzele și florile, care prin conținutul lor relativ mare în mucilagii, se numără printre cele mai utilizate droguri medicinale cu acțiune demulcentă, calmantă, antitusivă.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Rădăcinile

Substanțe anorganice. Din rădăcină se obține prin calcinare 3,82—7,90% cenușă [3, 4, 18] în medie 4,92% [4] și 0,13—0,51% cenușă insolubilă în HCl diluat [18]; cenușa este bogată în fosfați [3].

Compuși organici. Cu toată utilizarea sa veche, rădăcina este puțin studiată în ce privește compoziția chimică. Componenții majori sînt considerați amidonul, mucilagiile și ozele. Amidonul constituie principalul component cu 20—37% [1, 3].

Mucilagiile se găsesc de asemenea în cantitate mare, rădăcina acestei specii fiind una din cele mai bogate în aceste poliglucide. În literatură sînt indicate valori între 10—35% [1, 5]. Greutatea moleculară a mucilagiilor brute este de circa 113 000, cu un grad de polimerizare mediu 720 [6]. Prin trecere pe celuloză, mucilagiile brute au putut fi separate într-o poliglucidă acidă, cu grad de polimerizare 230 și într-un amestec de cel puțin două poliglucide neutre, cu un grad de polimerizare mediu 1 130. Poliglucida acidă constă în principal din 2-O-D-galacturonopiranozil-L-ramnoză. Prin hidroliza parțială a amestecului de poliglucide neutre s-au identificat o galactobioză și o galactotrioză (care provin probabil dintr-un galactan), precum și maltoză. Datele analitice lasă să se presupună că mucilagiile rădăcinii sînt formate din cel puțin trei poliglucide distincte: un galacturonoramnan, un glucan și un arabinogalactan [6]. *Althaea*-mucilagul O, una din poliglucidele reprezentative, pune în libertate prin hidroliză parțială 5 oligoglucide a căror structură a fost elucidată [26]. Compușii obținuți prin hidroliza acidă totală a mucilagiilor brute, diferă după proveniența și stadiul de dezvoltare al plantei, atît cantitativ cît și calitativ. Astfel unii autori au

Scanned with OKEN Scanner

găsit 43,2% galactoză, 28,7% ramnoză, 17,7% glucoză, 10,4% arabinoză și 27,8% acid galacturonic [6], iar alții numai 4,8% galactoză, 9,75% ramnoză și 12,55% acid galacturonic, în schimb 29,20% glucoză, iar în loc de arabinoză, 35—41% xiloză [5, 7]. Din grupa poliglucidelor cu acizi uronici au fost semnalate și pectine (11%) [3]. Au fost găsite și glucide simple libere, ca zaharoză 10,2% [1, 3, 5], zahăr invertit 0,78% [1, 3], glucoză [3], precum și glucozamină [7].

Componenții care nu fac parte din grupa glucidelor au fost mai puțin cercetați. Lipidele și protidele sînt prezente numai în cantitate mică. A fost izolat un ulei gras în cantitate de 1,7%, care conține acizii palmitic, oleic și butiric, iar în nesaponificabil probabil sitosterol [1, 3].

Asparagina, denumită prima dată alteină, a fost semnalată încă în 1826 [1]; ea se găsește în cantitate de circa 2% [2] și este răspunzătoare de culoarea galbenă pe care o ia rădăcina la umectare cu o soluție de alcalii.

Deși identificarea taninurilor, prin diferite metode, nu a dat întotdeauna rezultate pozitive [25] se poate totuși afirma că ele sînt prezente în rădăcină [9]. A fost semnalată și prezența unor flavonoide [10].

Frunzele

Substanțe anorganice. Frunzele au un conținut mai mare în substanțe anorganice decît rădăcina. Prin calcinare se obține 15—16% cenușă [1]. Ca elemente, frunzele uscate conțin: 2,11 g% K, 1,60 g% Ca, 0,42 g% P, 0,24 g% Mg, 0,04 g% Na, 31,0 mg% Fe, 6,2 mg% Mn, 3,2 mg% Zn, 3,8 mg% B, 1,27 mg% Cu și 0,071 mg% Mo [8].

Compuși organici. Componenții organici principali ai frunzei sînt mucilagiile. Ele au fost găsite în cantitate de 9—15,65% [5, 6]. Greutatea lor moleculară este în medie 57 200, iar gradul de polimerizare 363 [6]. Prin hidroliză acidă pun în libertate, după unii autori 49,2% galactoză, 18,0% glucoză, 5,2% ramnoză, 5,4% xiloză și 17,9% acid galacturonic [6], iar după alții 6,75% galactoză, 51,5% glucoză, 12,5% ramnoză, 29,8% xiloză și 8,2% acid galacturonic [5]. Arabinoza a fost găsită de unii în cantitate de 22% [6], dar contestată de alții [5]. Dintre glucidele simple libere s-au găsit zaharoză și glucoză [5].

Frunzele conțin și un ulei eteric de culoare brună, cu miros neplăcut, în cantitate de circa 0,022% [1, 11], precum și plastochinone, găsite în perioada înfloririi [12]. Din herba a fost izolată esculetina [2].

Florile. Ele conțin de asemenea mucilagii, circa 6%, cu un grad de polimerizare 530, care dau prin hidroliză acidă galactoză 41%, ramnoză 26%, glucoză 12,8%, acid galacturonic 22%, arabinoză 19,8% și urme de xiloză [6]. Ca și frunzele, florile conțin un ulei eteric de culoare galben-brună, 0,024% flori uscate, care păstrat la temperatura camerei cristalizează și dobîndește miros de miere [1, 11].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Conținutul în mucilagii, cît și componența lor, variază atît pe organe, cît și în decursul perioadei de vegetație, ceea ce explică valorile diferite găsite de diverși autori.

Organul cel mai bogat în mucilagii este rădăcina. După cei mai mulți autori conținutul maxim se găsește toamna tîrziu și iarna, iar cel mai mic primăvara și vara, cînd scade la jumătate [1, 6, 13]. După alți autori, conținutul maxim s-ar situa în luna iunie [14]. Mucilagiile variază odată cu dezvoltarea plantei și din punct de vedere calitativ. Astfel, referindu-ne numai la glucoza din hidrolizat, ea reprezintă primăvara și vara doar circa 5%, în timp ce iarna ajunge la circa 20% din totalul de glucide [6]. În flori conținutul în mucilagii crește odată cu dezvoltarea lor [15]. Mucilagiile și amidonul variază în decursul perioadei de vegetație în sens invers proporțional, ceea ce constituie o indicație că la formarea mucilagiilor ar participa amidonul [1, 14, 16].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Conținutul în mucilagii al plantei variază și în funcție de condițiile pedo-climatice [1, 17]. Planta preferă un sol humos și nisipos, nu prea uscat. Solul greu și umed influențează negativ conținutul rădăcinii în mucilagii [1]. Dintre plantele cultivate la altitudinea de 940, 1440 și 1 860 m, toate provenite din aceeași populație și înmulțite vegetativ, conținutul cel mai mare în mucilagii și glucide reducătoare în rădăcini l-au avut cele crescute la 940 m altitudine. În frunze, diferențele n-au fost semnificative [21].

La frunzele plantelor crescute în locuri umbroase și răcoroase, se observă în primul an de dezvoltare, o creștere a numărului de celule mucilaginoase, comparativ cu frunzele plantelor crescute în cîmp liber; în al doilea an de dezvoltare, numărul acestor celule descrește însă simțitor. Frunzele plantelor cultivate în casa de vegetație, la căldură și insolație abundentă, prezintă o sporire a numărului și mărimii celulelor mucilaginoase; frunzele noi care se formează după transplantarea plantelor în cîmp deschis, revin însă la caracterul frunzelor plantelor de control [15].

Influența luminii a fost urmărită și asupra formării flavonoidelor. Plantele ținute la întuneric au un conținut mic în flavonoide, care crește după expunerea la lumină [10].

Măsurile agrotehnice și îngrășămintele influențează numai puțin conținutul în mucilagii al plantei [22, 23, 24].

Acțiunea unor stimulatori de creștere, cum este acidul α-naftilacetic, a fost urmărită numai asupra capacității de formare a rădăcinii și asupra producției de rădăcini; formarea timpurie a rădăcinii și a primelor frunze, este influențată pozitiv, dar la plantele ajunse la maturitate, rădăcina a avut aceeași greutate cu martorul [18].

În experiențe cu ierbicidele Simazin și Propazin, aplicate în culturile de *A. officinalis*, nu s-a observat vreun efect negativ [19].

Ameliorarea a avut drept scop în primul rînd obținerea prin selecție a unor linii cu rădăcini viguroase, bogat ramificate, care să se preteze la o recoltare ușoară; s-a urmărit deci mărirea randamentului de drog și mai puțin conținutul în principii active.

Prin colchicinizare, urmată de selecție și hibridare, s-au obținut totuși și clone valoroase prin conținutul ridicat în mucilagii [18]. Prin

Scanned with OKEN Scanner

hibridarea clonei obținute după colchicinizare, cu o varietate de *A. officinalis* cu frunze mari, conținutul în mucilagii nu a crescut [20]. În schimb hibridul obținut din *A. officinalis* și din *A. armeniaca*, se caracterizează printr-un conținut mărit în mucilagii. Astfel, dacă rădăcina de *A. officinalis* a avut 5,6% mucilagii, iar rădăcina de *A. armeniaca* 7,4%, rădăcina hibridului a ajuns la un conținut de 9%. Componența mucilagiilor hibridului diferă de aceea a genitorilor. Acidul galacturonic se află în cantitate mai mică decît galactoza și ramnoza, în timp ce conținutul în glucoză este mai mare. Xiloza, care lipsește la genitori sau se află în urme, la hibrid reprezintă o componentă nelipsită. Hibridul obținut este considerat un produs ameliorat nu numai prin conținutul mărit în mucilagii, ci și prin rădăcina bine dezvoltată și rezistența la îmbolnăvire [17, 20].

Bibliografie

1. F. AUSTER și J. SCHÄFER, „Arzneipflanzen", Lieferung 21, G. Thieme, Leipzig, 1961.
2. K. HERRMANN, *Arch. Pharm.*, **292**, 325 (1959).
3. O. FRIEDRICHS, *Arch. Pharm.*, **257**, 288 (1919).
4. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, *8*, 189 (1965).
5. M. S. KARAWYA et al., *Planta Med.*, **20**, 14 (1971).
6. G. FRANZ, *Planta Med.*, **14**, 90 (1966).
7. L. I. LINEVICH, 4. Khim. Biokhim. Uglevodov, Mater. Vses. Konf. 1967, p. 311.
8. G. RÁCZ et al., *Herba Hung.*, **17**, *2*, 43 (1978).
9. F. W. BIELOSZABSKA și K. CZUCHA, *Farm. Polska*, **22**, 173 (1966).
10. C. PHOUPHAS, *Compt. Rend.*, **257**, 4207 (1963).
11. H. HAENSEL, *Pharm. Ztg.*, **47**, 74 (1902); *Apoth. Ztg.*, **24**, 283 (1909).
12. V. V. VILYAMS și L. K. GURINOVICH, *Dokl. T.S. Kh. A.*, *109*, 143 (1965).
13. B. AUGUSTIN și J. KABAY, *Ber. Ungar. Pharm. Ges.*, **4**, 19 (1928).
14. K. KOSTUJAK și H. STEINDEL, *Biul. Inst. Rosl. Leczn.* **4**, 41 (1958).
15. H. SPEGG, *Planta Med.*, **7**, 8 (1959).
16. R. JARETZKY și H. ULBRICH, *Arch. Pharm.*, **272**, 796 (1934).
17. G. FRANZ și M. CHLADÉK, *Pharmazie*, **28**, 128 (1973).
18. M. CHLADÉK, *Pharmazie*, **14**, 637 (1959); *Védecké prace VUZ Olomouc*, **2**, 179 (1963); *Wiss. Z. Karl-Marx Univ., Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **12**, 426 (1965).
19. M. ROSSBERG, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, *8*, 190 (1964).
20. M. CHLADÉK, și D. PATAKOYA, *Pharmazie*, **23**, 510 (1968).
21. MEIER, Dissertation, Eid. Inst. Tech. Zürich, 1940.
22. O. DAFERT și F. FUCHSGELB, *Pharm. Zentralh.*, **71**, 529 (1930).
23. K. BOSHART, *Heil-u. Gewürzpfl.*, **18**, 79 (1938—1939).
24. H. FLÜCK, *J. Pharm. Pharmacol.*, 6, 153 (1954).
25. K. HERRMANN, *Arch. Pharm.*, **292**, 325 (1959).
26. M. TOMODA et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 824 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

AMMI MAJUS L.

Specia *Ammi majus* L. *(Umbelliferae = Apiaceae)* este o plantă ierboasă, anuală, originară din regiunea mediteraneană. Fructele au fost utilizate în Egipt, încă din vechime, la tratamentul leucodermiei. După ce s-au izolat principiile active răspunzătoare de acțiunea fotosensibilizantă (1947), care au intrat în terapeutica modernă, specia a fost introdusă și în cultură.

Fructele, care constituie drogul, se recoltează la maturitate și servesc la prepararea unor extracte totale, cît și la extragerea principiilor active, acestea fiind mai bine tolerate sub formă purificată.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Fructele

Substanțe anorganice. Cenușa reprezintă 7,09% din greutatea fructelor, iar apa 6,17% [1].

Compuși organici. Principiile active sînt furanocumarine, avînd la bază structura psoralenului (vol. II, p. 1840). Ele se găsesc localizate în toate organele plantei, cele mai bogate fiind fructele care conțin circa 1,57—2,33% [2, 3].

Componența calitativă, precum și conținutul în furanocumarine, diferă foarte mult în funcție de proveniența drogului. În general s-au izolat pînă acum următoarele furanocumarine: xantotoxina (amoidina), farmacologic cea mai activă, a cărei cantitate variază în limite foarte largi (0,08—1,50%) [4, 5, 6], este predominantă în drogul provenit din nordul Africii [4, 7]; bergaptenul (majudina), mai puțin activă, a fost găsită în cantitate de 0,04—0,31% [4—9]; imperatorina (amidina) lipsește din planta cultivată în U.R.S.S. [5], în schimb în cea din Egipt se găsește în cantitate de 0,71—0,80% [6]; marmesina (circa 0,08% [8]) și glucozida sa marmesinina (amajina) [10, 11], izopimpinelina izolată mai recent, este predominantă în fructele provenite din Cehoslovacia [12], U.R.S.S. [5] și România [3]. În ultimul timp s-au mai izolat furoizoimperatorina, umbeliprenina și majurina (0,003%) (furocumarină în care inelul furanic este legat în poziția 7—8), precum și amirina și alloimperatorina [11].

Fructele mai conțin flavone [13], tanin (0,45%), oleorășină (4,7%), ulei gras (12,94%), protide (13,8%), celuloză (22,4%), oxalat de calciu, mucilagii, gume și urme de ulei eteric [1]. Acesta din urmă este format dintr-un amestec de furanocumarine (60%), un alcool terpenic ciclic

Scanned with OKEN Scanner

nesaturat (15%), (±)-piperitonă (10%) și hidrocarburi cu temperatura de fierbere ridicată (1,34%) [20].

Rădăcinile. Ele conțin 0,243—0,40% furanocumarine totale, dintre care s-au identificat în cele provenite din Cehoslovacia, bergapten, marmesină și xantotoxină [11]; în cele din România s-au găsit pînă la 0,66% furanocumarine totale [2].

Frunzele. În cele uscate au fost găsite furanocumarine 0,69—0,88% [2, 3]. În frunzele superioare acestea pot ajunge pînă la 1,12% [2].

Florile. Ele sînt foarte bogate în principii active; cele uscate conțin 1,54—1,80% furanocumarine [2, 14].

Herba. S-au identificat din furanocumarinele totale (0,89%) bergapten, xantotoxină, izopimpinelină, marmesină și amajină [14].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Furanocumarinele se acumulează mai ales în inflorescențe, apoi în frunze și tulpini, cele mai sărace organe fiind rădăcinile. În inflorescențe conținutul este maxim imediat după înflorire și în faza de fructe mature. În frunze, tulpini și rădăcini, conținutul maxim se situează la începutul perioadei de vegetație și descrește continuu pînă la sfîrșitul vegetației; conținutul total al plantei în furanocumarine este maxim în stadiul de fructe verzi [2, 14, 15, 16].

Apariția diferitelor furanocumarine în decursul ontogenezei a fost urmărită la planta cultivată în Egipt, constatîndu-se o eșalonare inegală pe organe. Prima cumarină care se formează în plantule în prima săptămînă este marmesina. Conținutul acesteia crește vertiginos în a doua săptămînă, în special în frunze, unde se acumulează sub formă glucozidică, ca marmesinină. După două săptămîni marmesina dispare din frunze și apar xantotoxina și izopimpinelina. Totodată xantotoxina își face apariția în rădăcini, alături de bergapten. După 8—9 săptămîni bergaptenul dispare din rădăcini și apare în frunze, în rădăcini acumulîndu-se izopimpinelina. După 11—12 săptămîni de vegetație se formează inflorescențele care conțin la început numai marmesină, imperatorină și izoimperatorină, apoi apar toate furanocumarinele, care se acumulează la urmă în fructe. Xantotoxina continuă să se găsească tot timpul în frunze și rădăcini. Imperatorina și izoimperatorina nu au fost găsite în rădăcini și tulpini în nici un stadiu de vegetație [11]. În fructe conținutul maxim de furanocumarine se înregistrează în faza de fructe mature dar necoapte (de 26 zile), iar cel mai mic se află în fructele verzi, imature (de numai 12 zile), ca și în fructele mature coapte (de 42 zile) [17].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Clima influențează conținutul în furanocumarine. În experiențele executate în Iugoslavia acest conținut a variat de la un an la altul, de la 1,5—2%, în funcție de condițiile de climă [18]. Un regim hidrologic

mai bogat în precipitaţii, în special în perioada de coacere a fructelor, influenţează favorabil conţinutul acestora în furanocumarine [2].

Perioada de semănat influenţează de asemenea conţinutul în principii active. Fructele şi umbelele recoltate de la plante semănate în pragul iernii au fost cu circa 10% mai bogate în furanocumarine decît fructele recoltate de la plante semănate primăvara [2].

Pentru evaluarea efectului îngrăşămintelor minerale asupra conţinutului fructelor în furanocumarine s-au făcut experienţe în vase de vegetaţie şi în cîmp. Adaosul de azot în primele stadii diminuează creşterea dar măreşte cantitatea de fructe. Adaosul de fosfor, 5—10 kg/ha, sub formă de superfosfat, în combinaţie cu alcalinizarea solului, favorizează creşterea, măreşte semnificativ producţia de fructe cu 23—29% şi favorizează totodată conţinutul lor în principii active [19].

Ameliorarea speciei a fost încercată prin crearea de hibrizi. Hibridarea între *Ammi majus* şi *Ammi visnaga* a produs hibrizi cu modificări anatomice şi fiziologice. Compoziţia chimică a fructelor hibridului a fost similară cu aceea a genitorului *A. visnaga* [18].

Bibliografie

1. I. R. FAHMY şi M. A. EL-KELY, *Rep. Pharm. Soc. Egypt.*, **3**, 72 (1931).
2. M. GHEORGHIU et al., *Farmacia*, **13**, 541 (1965).
3. E. TARPO et al., *Farmacia*, **13**, 331 (1965); **14**, 473 (1966); **15**, 493 (1967).
4. I. R. FAHMY et al., *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, **20**, 281 (1947); **21**, 499 (1948); *Nature*, **160**, 468 (1947).
5. G. K. NIKONOV, *Med. Prom.*, **19**, 21 (1965).
6. M. S. KARAWYA et al., *Planta Med.*, **18**, 195 (1970).
7. A. SCHONBERG şi A. SINA, *Nature*, **161**, 481 (1948); *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4826 (1950).
8. S. KOHLMÜNZER şi B. WACLAW-ROZKRUTOWA, *Acta Polon. Pharm.*, **20**, 321 (1963).
9. A. A. RAHMANN şi A. A. KASSEN, *Arch. Pharm.*, **292**, 277 (1959).
10. N. A. STARKOWSKY şi N. BADRAN, *J. Org. Chem.*, **23**, 1818 (1958).
11. E. A. ABU-MUSTAFA et al., *Nature*, **182**, 54 (1958); *J. Org. Chem.*, **26**, 161 (1961); *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 925 (1968); *J. Pharm. Sci.*, **60**, 788 (1971); *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1657; *Planta Med.*, **18**, 90 (1970); *Naturwiss.* **62**, 39, 40 (1975).
12. J. TROJANEK et al., *Planta Med.*, **9**, 200 (1961).
13. L. HÖRHAMMER şi H. WAGNER, *Deut. Apoth. Ztg.*, **102**, 733 (1962).
14. Z. BLAZEK şi F. STARY, *Sci. Pharm.*, **34**, 97 (1966); *Mitt. Deut. Pharm. Ges.*, **35**, 117 (1965).
15. A. BLAZEK, *Farm. Obz.*, **35**, 40 (1966).
16. A. A. ASHIROVA şi K. MEREDOV, *Izv. Nauk. Turkm. SSR, Ser. Biol. Nauk.*, **1974**, 66.
17. S. I. BALBAA et al., *Planta Med.*, **22**, 122 (1972).
18. B. AKACIC şi D. KUSTRAK, *Pharm. Zentralhalle*, 98, 545 (1959); *Planta Med.*, **8**, 203 (1960).
19. V. P. GRYZLOV şi N. K. CHERNOBAI, *Agrokhimiya*, 9, 35 (1969).
20. M. ASHRAF et al., *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **22**, 255 (1979).

Scanned with OKEN Scanner

AMMI VISNAGA Lamk.

Specia *Ammi visnaga* Lamk. *(Umbelliferae = Apiaceae)* este o plantă ierboasă, anuală, spontană în tot bazinul mediteranean și în Orientul Apropiat. Cunoscută din antichitate și utilizată ca remediu mai ales în Egipt, a fost introdusă în cultură relativ de curînd, întîi în R. A. Egipt, apoi și în alte țări ca R. F. Germania, R. D. Germană, U.R.S.S., Iugoslavia, Cehoslovacia, România, Polonia, Mexic, Chile, Argentina, India.

Se utilizează fructele *(Fructus Ammi visnagae)* care servesc la prepararea unor produse extractive totale și în special la extragerea chelinei, principalul compus activ, cu acțiune spasmolitică asupra mușchilor netezi mai ales ai tractului urogenital și digestiv și acțiune dilatatoare a vaselor coronariene.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Fructele

Substanțe anorganice. Fructele uscate conțin 7—9% cenușă [1, 2].

Compuși organici. Principalii componenți farmacologic activi sînt furanocromone, compuși cu răspîndire foarte limitată în regnul vegetal. Cantitatea lor variază mult cu proveniența, în drogul egiptean între 1,12—2,14% [3, 4]; în cel european în limite mai largi 0,30—2,82% [5—8]. Fructele plantei aclimatizate în România conțin 1,66—2,38% p.u. furanocromone [13].

Principala furanocromonă este chelina (visamina) (vol. II, p. 1866) [10, 11, 13, 14]; conținutul în fructele mature se situează între 0,30—2,30% p.u. [4—7, 9, 10]. Chelina este însoțită de visnagină (visnagidină) [8, 10, 13, 19] în cantitate de 0,10—0,72% [4, 12], chelolglucozidă (chelinină) (0,30%) [10, 12—14], lipsită de acțiune spasmolitică, care prin hidroliză acidă se scindează în chelol și glucoză [10, 13], amiol (8-metoxichelol) [13, 15, 22], chelinol (5-norchelină) [10, 17], visaminol (dihidrochelină) [3, 16, 17, 22], precum și de produși de hidroliză și descompunere ca visnaginonă, chelinonă [7, 21], asacetină [23].

În decursul dezvoltării și maturării fructelor nu se modifică natura furanocromonelor, dar variază cantitatea lor; conținutul în furanocromone și chelină este maxim în fructele imature (2,82—5,89%) și scade la maturitatea lor (1,66—2,38%) [13, 30].

Al doilea grup important de compuși îl constituie cumarinele, izolate mai întîi sub forma unui total numit visnagan [19]. Conținutul drogului în cumarine variază între 0,23—2% [4, 19]. Componenții principali din visnagan sînt samidina, visnadina și dihidrosamidina, numite

și dihidroseseline [7, 18]. Ele au ca structură de bază piranocumarina chelactonă [10, 17]. Experiențe mai recente au demonstrat că aceste piranocumarine sînt vasodilatatoare coronariene mai puternice decît chelina. Cumarinele totale înglobează și componenți minori cum sînt furanocumarinele 8-hidroxi-5-metoxipsoralen, marmesină [22], precum și compuși de descompunere ai dihidroseselinelor ca chelactona și metilchelactona [10, 22].

Fructele verzi conțin flavonoide (0,24% p.u.) [13], dintre care s-au izolat acacetina [23] și o hidroxi-dimetoxiflavonă [22] și s-au identificat cromatografic quercetolul și camferolul [7].

Uleiul gras (12—20%) [2, 26] este format din gliceride ale acizilor petroselinic (33% din total [27]), oleic, linoleic și palmitic [26]. Fitosterolii din nesaponificabil se găsesc în parte glicozidați; din totalul glicozidelor, 45% reprezintă glucozida stigmasterolului, iar 55% glucozida α-spinasterolului [28].

Uleiul eteric, care se obține prin antrenarea cu vapori de apă a fructelor mature (mai puțin de 0,10%), are un miros asemănător cu acela al uleiului eteric de mușețel [24, 25].

Fructele mai conțin glucide și 12,5% protide [1].

Herba. Furanocromonele sînt diferit repartizate în diversele organe; cele mai bogate sînt florile, respectiv inflorescențele (2,34—4,02%) [9, 13, 31]; petalele conțin 3,90—4,82%, razele umbelelor 0,19—0,25%, involucrul 0,89—1,71% [13], frunzele 0,68—0,82%, tulpinile numai 0,040—0,055% [9, 13, 31], iar toată herba în medie 0,77% p.u. [31].

Conținutul în furanocromone din herba crește în timpul ontogenezei. La începutul perioadei de vegetație, cantitatea este mică în toate organele, sporește mult în perioada iulie—august și scade în septembrie—octombrie [13, 31].

Dihidroseselinele sînt repartizate pe organe în mod similar cu furanocromonele; inflorescențele în floare sînt cele mai bogate (1,6% p.u.), iar tulpinile cele mai sărace (0,03%). Acumularea lor în decursul ontogenezei este de asemenea similară cu cea a furanocromonelor [20].

Repartiția flavonoidelor pe organe este puțin diferită de cea a furanocromonelor și cumarinelor. Conținutul cel mai mare îl au frunzele și inflorescențele, ambele circa 0,50% p.u., petalele fiind cele mai bogate (0,46%) [13]. Componența flavonoidelor din herba este mai complexă decît cea din fructe; s-au izolat 3-xiloglucuronida, 3-xiloglucozida și 3-ramnoglucozida miricetinei, 3-glucozida camferolului (astragalină), 3-rutinozida camferolului, 3-glucozida quercetolului (izoquercitrină) și 3-rutinozida quercetolului (rutină) [14, 29]. Și în cazul acestor compuși, cantitatea sporește odată cu dezvoltarea plantei pentru a atinge un maxim în perioada generativă (iulie—august) și a scădea treptat în lunile septembrie—octombrie [13].

Conținutul în apă al părții aeriene a plantei scade în decursul perioadei de vegetație de la circa 83% cît are în iulie la circa 65% în octombrie [31].

Rădăcinile. Ele sînt părțile de plantă cele mai sărace în furanocromone (0,025—0,045%) [9, 13, 31] și în dihidroseseline (0,03%) [20]; conținutul maxim în furanocromone se atinge primăvara înainte de înflorirea plantei, apoi scade treptat [13].

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Conținutul în furanocromone al plantei este influențat de condițiile pedoclimatice, ceea ce explică variația mare înregistrată în funcție de țara în care se cultivă și chiar în funcție de condițiile de climă, de la un an la altul [29]. Dintre factorii climatici, precipitațiile influențează negativ acumularea furanocromonelor, ca și a flavonoidelor. În experiențe efectuate timp de trei ani în România, în care s-a urmărit influența precipitațiilor, solului și semănatului, s-a înregistrat conținutul cel mai mare în furanocromone și flavone în anii cu precipitații mai puțin abundente, pe sol brun roșcat de pădure, ameliorat cu nisip și îngrășăminte naturale; conținutul cel mai mare în furanocromone și respectiv chelină, l-au avut plantele semănate direct în cîmp, în pragul iernii [13].

Din șase ierbicide experimentate, cele mai bune rezultate s-au obținut cu Prometrin și Propazin, aplicate după semănat; s-a constatat o scădere nesemnificativă a conținutului în chelină în herba, un conținut ceva mai mare în N și ceva mai mic în K decît la martor, P și Ca rămînînd nemodificat [32].

Acidul giberelic, aplicat prin pulverizare, a mărit conținutul fructelor în lipide și cromone și a diminuat pe cel în glucide [33].

Ameliorarea speciei a fost încercată prin crearea de hibrizi. Hibridarea între *A. visnaga* și *A. majus* a produs mai mult modificări biochimice decît morfologice; spectrul cromatografic al extractului din fructele hibridului a fost similar cu cel din fructe de *A. visnaga*, a crescut însă conținutul în chelină de la 0,94% cît au avut cele de *A. visnaga*, la 1,56% [29].

Bibliografie

1. H. SCHINDLER, *Pharmazie*, **8**, 176 (1953).
2. R. PARIS și H. MOYSE, „Matière Médicale", Masson, Paris, vol. II, 1967, p. 465.
3. I. R. FAHMY și N. BADRAN, *J. Pharm. Pharmacol.*, **2**, 561 (1950).
4. N. S. KARAWYA et al., *Planta Med.*, **19**, 368 (1971).
5. E. STEINEGGER, *Pharm. Acta Helv.*, **26**, 291 (1951).
6. A. CREMA și C. MILANI, *Arch. Ital. Sci. Pharm.*, **7**, 226 (1957).
7. L. HÖRHAMMER și H. WAGNER, *Deut. Apoth. Ztg.*, **102**, 733 (1962).
8. E. TARPO et al., *Farmacia*, **10**, 737 (1962); **11**, 375 (1963); **12**, 651 (1962).
9. H. SUPNIEVSKA, *Bull. Akad. Polon. Sci. Ser. Sci. Biol.*, **5**, 67 (1957).
10. E. SPÄTH și W. GRUBER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **71**, 106 (1938); **74**, 1492, 1541 (1941); *Canad. J. Chem.*, **31**, 715 (1953).
11. I. MUSTAPHA, *Compt. Rend.* **89**, 442 (1879).
12. I. R. FAHMY et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **1**, 535 (1949).
13. M. GHEORGHIU, *Farmacia*, **17**, 617 (1969); **16**, 425 (1968); Teză, Facult. farmacie, București, 1968.
14. P. FANTL și S. I. SALEM, *Biochem. Z.*, **226**, 166 (1930).
15. J. SEITZ, *Arch. Pharm.*, **287**, 79 (1954).
16. W. BENCZE și H. SCHMID, *Experientia*, **10**, 12 (1954).
17. W. BENCZE et al., *Helv. Chim. Acta*, **39**, 943 (1956); *Experientia*, **12**, 137 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

18. E. SMITH et al., *Science*, **115**, 520 (1952); *Chem. and Ind.*, **1956**, 718; *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3534 (1957).
19. K. SAMAAN, *Quart. J. Pharm.*, **4**, 14 (1931).
20. M. ADAMSKA şi F. KACZMAREK, *Herba Polon.*, **20**, 35 (1974).
21. G. ANREP et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **1**, 164 (1949).
22. F. G. BADDAR et al., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4522.
23. A. J. COREIA, *Rev. Port. Farm.*, **2**, 54 (1952).
24. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akad. Verlag, Berlin, vol. VI, 1961, p. 392.
25. J. GATTEFOSSÉ şi G. IGOLEN, *Ind. Parfum.*, **4**, 111 (1949).
26. D. N. GRINDELEY, *J. Sci. Food Agric.*, **1**, 53 (1950).
27. J. H. SKELLON şi J. W. SPENCE, *Chem. and Ind.*, **1954**, 75.
28. E. GRAF et al., *Arch. Pharm.*, **295**, 586 (1962).
29. B. AKACIK şi D. KUSTRAK, *Pharm. Zentralhalle*, **98**, 545 (1959); *Planta Med.*, 7, 331 (1959); 8, 203 (1960); **12**, 232 (1964); *Acta Pharm. Yugoslav.*, **15**, 171 (1965).
30. S. J. BALBAA et al., *J. Pharm. Sci. U.A.R.*, 9, 15 (1968).
31. R. GIESSNER, *Pharmazie*, **14**, 629 (1959).
32. A. RUMINSKA, *Herba Hung.* **4**, 2, 39 (1965).
33. E. N. ABOU-ZIED, *Qual. Plant. Mater. Veg.*, **22**, 137 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

ANGELICA ARCHANGELICA L.

Specia *Angelica archangelica* L. *(Angelica officinalis* Hoffm., *Archangelica officinalis* Hoffm.) *(Umbelliferae = Apiaceae)* este o plantă ierboasă, bienală în cultură și perenă în flora spontană. Toată planta are miros aromat, caracteristic. Specie eurasiatică crește prin locuri umede, în lungul pîraielor, în etajul montan și subalpin. Se cultivă în Europa, mai ales în R. F. Germania, R. D. Germană, Franța, Belgia, Olanda, U.R.S.S., atît ca plantă medicinală, cît și ca plantă aromată pentru industria alimentară.

În scop medicinal, se recoltează rizomul cu rădăcini la sfîrșitul primului sau al celui de-al doilea an de vegetație. Drogul, *Radix Angelicae*, are acțiune amară—aromatică, stomachică. Fructele recoltate la maturitate servesc mai ales la prepararea lichiorurilor.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Rizomul și rădăcinile

Substanțe anorganice. Părțile subterane ale plantei conțin cenușă totală 7,73—10,60%, în medie 8,68%, raportată la produs uscat [1].

Compuși organici. Rizomul și rădăcinile conțin un ulei eteric cu miros caracteristic, în cantitate de 0,10—0,37% în produsul proaspăt și 0,28—1,0% în produsul uscat [2, 3, 47].

În ce privește repartiția uleiului eteric în diferitele părți ale acestor organe, cele mai bogate s-au dovedit a fi rădăcinile subțiri, cu 0,93—1,08%, urmează apoi cele adventive cu 0,33—0,61%, cele groase cu 0,32—0,53% și rizomul cu 0,16—0,24% [4, 5].

Uleiul eteric conține, în primul rînd, terpene [8]. Dintre acestea predomină, după unii autori, felandrenul și anume 15—20% α-felandren și 20—25% β-felandren [2, 19, 20]. Într-o proveniență cultivată la noi în țară, recoltată la începutul maturării fructelor, s-au găsit însă ca terpene predominante α- și β-pinenul, 27% și respectiv 57,08% [47]. Alături de aceste terpene, uleiul eteric mai conține 5—12% (3)-caren, 5—10% limonen, 2—5% mircen, 0,5—2% *cis*-ocimen, 1—5% *trans*-ocimen, *cis*- și *trans*-aloocimen, 0,5—2% terpinolen, 0,5—1% sabinen, 0,5% α- și β-terpinen, α-tujen, 0,6% camfen, α- și β-fenchen, santen, triciclen, *p*-cimen, 1,8-cineol, borneol și carvacrol [2, 19, 20, 45, 47]. Componentul care dă mirosul caracteristic uleiului eteric este lactona acidului 15-hidroxi-pentadecenoic și probabil și omologi [2, 6, 7]. Recent s-a izolat și caracterizat lactona macrociclică a acidului 12-metil-13-hi-

Scanned with OKEN Scanner

droxi-tridecanoic, care se găseşte în uleiul eteric în cantitate mai mică, 0,10% [22]. S-a mai semnalat prezenţa acidului metiletilacetic [6, 7, 19], a sesquiterpenelor cadinen (1,66%), cariofilen (4,16%) [47] şi a bisabolangelonei [48], precum şi a unor derivaţi ai felandrenului [50].

Rădăcinile conţin cumarine ca: ostol [9, 10, 19], ostenol [11, 19], umbeliferonă [12] şi umbeliprenină [11]. Mai numeroase sînt furanocumarinele: archangelicină [12], imperatorină [14, 15], urme de izoimperatorină [16], angelicină [9, 15, 19], xantotoxol [15, 17], xantotoxină [15], bergapten [14, 15], oxipeucedanină [16], oxipeucedaninhidrat [13, 14, 18], ostrutol [13, 16], oroselonă [16], archangelină [13, 21] şi prangolarină [13]. S-au mai semnalat următoarele cumarine cu structură încă neprecizată: archicină [15], archangină şi cvanină [12]. Angelicaina, considerată la început o izocumarină [13] cu caracter fenolic, s-a dovedit, în urma cercetărilor recente, a fi un derivat furanocromonic [27].

Rădăcinile conţin numeroşi acizi organici cum sînt acizii cafeic, clorogenic, chinic, angelic, succinic, malonic, oxalic, fumaric, citric, aconitic [12, 23—25] şi acizii graşi petroselinic, linoleic, palmitic, bechenic şi un acid nesaturat la C_{16} [24]. β-Sitosterolul se găseşte esterificat cu acizii palmitic şi arahidic [24].

Glucidele sînt reprezentate prin zaharoză, fructoză, glucoză [12], umbeliferoză [26] şi mult amidon.

Prezenţa taninurilor a fost semnalată de mai multă vreme [23]. Flavone s-au găsit abia în ultimul timp. Unica flavonă izolată este archangelenona (4'-izoprenil-oxinaringenină) [28, 29].

Rădăcinile mai conţin vitamină B_1 (683,2 μg%) [30].

Fructele. Sînt mai bogate în ulei eteric decît rădăcinile, 0,31—0,53% în fructe proaspete [2] şi 0,32—2% în cele uscate [2, 31—33a, 36, 47]. Uleiul eteric este asemănător cu cel din rădăcini atît prin constantele fizice cît şi prin compoziţia chimică; conţine totuşi mai multe terpene [2]; raportul între terpene diferă de cel din uleiul eteric al rădăcinilor [47]. Terpenele au putut fi separate într-o fracţiune monoterpenică (61% din ulei) şi o fracţiune sesquiterpenică (39% din ulei) [8]. În prima fracţiune s-au găsit α- şi β-felandren, α- şi β-pinen, *p*-cimen dihidrocarvonă, mircen, α-terpinen, terpinolen, linalool şi borneol, iar dintre sesquiterpene s-au semnalat α- şi β-bisabolen, β-elemen, γ-cadinen, humulen şi ylangen [8, 35, 36, 47]. Uleiul eteric din fructele nemature ale unei varietăţi cultivate la noi în ţară a avut ca terpenă majoră β-felandren (87,40%) [47]. Uleiul eteric din fructe mai conţine acizii metiletilacetic, angelic şi hidroximiristic [34, 35].

Dintre cumarine, fructele conţin umbeliferonă, umbeliprenină [35, 36], dar mai ales furanocumarine ca bergapten (0,10%), xantotoxină (0,02%), xantotoxol (0,02%), imperatorină (0,50%), izopimpinelină, izoimperatorină, felopterină, psoralen, oxipeucedanină şi ostrutol [14, 16, 37, 38, 51] şi 5-metoxi-8-hidroxipsoralen [51].

Uleiul gras al fructelor coapte conţine mai ales acizii linoleic (49,53%), petroselinic (42,98%), palmitic (4,54%) şi stearic (1,15%); acizii lauric, miristic, palmitoleic, arachic şi eicosenoic se găsesc în cantităţi mai mici de 1%. Din patru compuşi sterolici izolaţi s-au identificat β-sitosterolul şi stigmasterolul [49].

Scanned with OKEN Scanner

Herba. Ea conține de asemenea ulei eteric dar cu miros mai puțin plăcut decît cel al fructelor.

Frunzele proaspete conțin ulei eteric în cantitate de 0,07—0,08% [2], cele uscate 0,12—0,43% [2, 47], tulpinile uscate 0,02—0,04%, iar florile uscate circa 0,50% [47].

Componenții majori ai uleiului eteric din frunze sînt α-pinen (36,90%), β-pinen (23,88%) și β-felandren (33,80%), în cel din tulpini cariofilen (49,15%), iar în cel din flori β-felandren (68,30%); acesta din urmă mai conține 20,63% α-pinen, 8,36% β-pinen și mici cantități de α-felandren, mircen, α-terpinen, bisabolen, borneol și bisabolol [47].

Frunzele sînt bogate în cumarine, dintre care s-au izolat: angelicină, bergapten, imperatorină, izopimpinelină, xantotoxină, oxipeucedanină și 5 cumarine încă neidentificate [44].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Plantele tinere (înainte de formarea bobocilor florali), organele vegetative tinere, precum și organele generative mature, sînt cele mai bogate în ulei eteric [33b]. Rădăcinile de un an conțin mai mult ulei eteric decît cele de doi ani (0,40%, resp. 0,16%) [2]. Uleiul eteric din rădăcinile tinere este mai sărac în lactone decît cel din rădăcinile bătrîne [4], iar conținutul în terpene al uleiului crește odată cu dezvoltarea plantei [20].

Formarea fructelor, care durează aproximativ o lună, a fost împărțită în 5 perioade, fiecare de aproximativ 5—7 zile. S-a constatat că uleiul eteric și cumarinele încep să se acumuleze în paralel în timpul fertilizării ovarului și ating conținutul maxim în timpul perioadei a doua, apoi scad [42, 43]. Rizomul atinge conținutul maxim de cumarine în timpul înmuguririi [43], iar de ulei eteric înainte de înflorire [33b].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Cantitatea și calitatea uleiului eteric depind de locul unde crește planta. Plantele de la altitudini mai mari sînt mai bogate în ulei eteric și mai aromate [39]; dacă la 10 m altitudine conținutul în ulei eteric al rădăcinilor a fost de numai 0,426%, la 400 m el a crescut la 0,471%, iar la 800 m, la 0,518% [40]. Temperatura optimă a solului pentru această specie este între 3 și 15°C [33b].

Distanța mică între rînduri în cultura plantei duce la producție mai mare de rădăcini, care sînt mai subțiri, dar au un conținut mai ridicat în uleiul eteric [4].

Ierbicidarea culturilor cu ierbicidele Buvinol, Maloran și Merkasin nu dăunează plantelor, ci dimpotrivă, mărește semnificativ producția de drog și de ulei eteric care nu suferă modificări calitative [41].

Conținutul în ulei eteric al fructelor nu scade atunci cînd sînt atacate și perforate de himenoptera *Systole albipennis* Walker [41].

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie, 8*, 189 (1965).
2. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Aetherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VI, 1961, p. 479.
3. E. GUENTHER, „The essential oils", Van Nostrand, New York, vol. IV, 1950.
4. F. H. L. VAN OS şi A. P. VAN DEN HOEK, *Pharm. Weekbl.* **89**, 65 (1959).
5. J. W. BRUYN, et al., *Euphytica*, **3**, 147 (1954).
6. G. CIAMICIAN şi P. SILBER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 902 (1927).
7. M. KERSCHBAUM, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 902 (1927).
8. L. A. BAKINA şi G. G. SENCHENKO, *Trudy Bot. Inst. Akad. Nauk SSSR;* Ser. 5, **15**, 34 (1968).
9. E. SPÄT şi O. PESTA, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **67**, 853 (1934).
10. J. HERZOG şi D. KRONU, *Arch. Pharm.* **247**, 353 (1909).
11. E. SPÄT şi J. BRUCK, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **70**, 1023 (1937).
12. A. BAERHEIM-SVENDSEN, *Pharm. Acta Helv.*, **25**, 230 (1950); **26**, 253 (1951); *Johann Grundt Tanum Forlag, Oslo*, 1954; *Saert. Medd. Norsk Farma. Selsk.*, **20**, 1 (1958).
13. A. CHATTERJEE şi S. GUPTA, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 1961; *Sci. Cult.*, **34**, 460 (1968); *Indian J. Chem.*, **6**, 415 (1968).
14. E. SPÄTH şi F. VIERHAPPER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **70**, 248 (1937); **71**, 1667 (1938).
15. F. CORCILIUS, *Arch. Pharm.*, **289**, 81 (1956).
16. JU. A. DRANITSYNA et al., *Zh. Prikl. Khim.*, **38**, 2570 (1965); *Trudi Botan. Inst. Akad. Nauk SSSR, Ser.* 5, *15*, 28 (1968).
17. P. CASPARIS şi E. MANELLA, *Pharm. Acta Helv.*, **18**, 347 (1943).
18. L. HÖRHAMMER et al., *Deut. Apoth. Ztg.*, **106**, 267 (1966).
19. M. H. KLOUWEN, Dissertation, Grovingen, 1961.
20. M. H. KLOUWEN şi R. HEIDE, *Perfum Record*, **56**, 224 (1965).
21. R. B. BATES et al., *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 3811.
22. J. TASKINEN, *Acta Chem. Scand.* Ser. B., **29**, 637 (1975).
23. L. BUCHNER, *Arch. Pharm.*, **82**, 237 (1842).
24. B. E. NIELSEN şi N. KOFOD, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1161 (1963).
25. H. M. KELLOGG et al., *J. Pharm. Sci.*, **53**, 420 (1964).
26. A. WICKSTRÖM şi A. BAERHEIM-SVENDSEN, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1199 (1956).
27. J. K. KIRTANY et al., *Indian J. Chem.*, **11**, 505 (1973).
28. A. CHATTERJEE et al., *Indian J. Chem.*, **11**, 407 (1973).
29. S. C. BASA et al., *Chem. Ind.*, **13**, 355 (1971).
30. A. E. CHAIKELIS, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **35**, 343 (1946).
31. B. PATER, *Heil-u. Gewürzpfl.*, **7**, 144 (1924).
32. E. KOPP, *Pharm. Zentralhalle*, **69**, 353 (1928).
33. W. CZABAJASKA, a. *Acta Polon. Pharm.*, **13**, 4 (1956); b. *Biul. Inst. Rosl. Leczn.*, 3, 229 (1957).
34. R. MÜLLER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **14**, 2476 (1881).
35. A. PARCZEWSKI, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **15**, 35 (1963).
36. M. C. NIGAM, *Indian Oil Soap J.*, **26**, 130 (1960).
37. TH. BEYRICH, *Arch. Pharm.*, **298**, 672 (1965).
38. JU. A. DRANITSYNA, *Trudi Botan. Inst. Akad. Nauk SSSR*, Ser. 5, *8*, 43 (1961).
39. L. KRONZYNSKI, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **2**, 1 (1950).
40. P. ROVESTI, *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **36**, 162 (1954).
41. F. NAGY şi P. SZALAY, *Herba Hung.*, **15**, *3*, 71 (1976).
42. JU. A. DRANITSYNA şi G. A. DENISOVA, *Trudi Botan. Inst. Akad. Nauk SSSR*, Ser. 5, *12*, 44 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

ANTHEMIS NOBILIS L.

Specia *Anthemis nobilis* L. *(Compositae = Asteraceae)* este o plantă ierboasă, perenă, care creşte spontan în vestul şi sudul Europei. Se cultivă în scop medicinal în numeroase ţări din Europa, ca Belgia, Franţa, R. F. Germania, R. D. Germană, Marea Britanie. În cultură se găseşte varietatea *cum flore pleno* la care capitulele sînt formate aproape numai din flori ligulate albe, sterile.

Se recoltează şi utilizează inflorescenţele de la plante de cultură, pentru acţiunea lor stomahică şi antispastică.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Denumirea vulgară a speciei, în limba română muşeţel roman şi romaniţă nobilă, iar în alte limbi camomila, duce la confuzii în ceea ce priveşte compoziţia chimică, considerată de unii foarte apropiată de aceea a speciei *Matricaria chamomilla* L., muşeţelul adevărat. În realitate compoziţia chimică a celor două specii este diferită [1b, 2].

Inflorescenţele

Substanţe anorganice. Inflorescenţele conţin 6—8% cenuşă totală [3]. Conţinutul florilor uscate în diferite elemente este următorul: 220 mg% CaO, 96 mg% Na, 610 mg% P_2O_5, 18,7 mg% Fe, 4,8 mg% Mn, 4,7 mg% Zn, 1,49 mg% Cu, 0,056 mg% Mo [4].

Compuşi organici. Florile conţin ulei eteric, care proaspăt distilat este de culoare albastră deschis; cu timpul devine verde, apoi galben [5]. În florile proaspete el reprezintă 0,21—0,46% [6], iar în flori uscate 0,39—1,80% [5—9]. Literatura consemnează şi valori mult mai mari; astfel, pentru inflorescenţele proaspete 5,25%, iar pentru cele uscate 2,02% [10].

Uleiul eteric este format mai ales din esteri. Dintre acizi predomină acidul angelic [11, 13], îndeosebi ca ester butilic [5, 12, 13], izobutilic [1b, 11, 12], izoamilic [5, 11], apoi acidul izobutiric ca ester butilic [13] şi α-metilbutilic [11], acidul α-metilbutiric ca ester α-metilbutilic [11] şi acidul *meta*-acrilic liber şi esterificat [5]. Acidul tiglic esterificat este menţionat, de asemenea, ca şi component al uleiului eteric [1b], dar se pare că se formează în timp din acid angelic [5, 13]. Dintre alcooli se semnalează butanolul şi alcoolul izoamilic [35].

Uleiul eteric mai cuprinde derivaţi terpenici. Hidrocarburile terpenice, circa 5%, sînt reprezentate prin α- şi β-pinen, β-mircen, limo-

nen, camfen, sabinen [11], farnesen [14, 15], γ-terpinen, *p*-cimen, α- și β-copaen, β-cariofilen, δ-cadinen, probabil calaren. Alți derivați terpenici menționați sînt: terpenoli circa 0,2% [11], (—)-*trans*-pinocarveol [12], iar în uleiul eteric provenit din Egipt farnesol (2,29%) și nerolidol (0,14%) [35], apoi antemol [13], (—)-trans-pinocarvonă [11, 12], pinocamfonă, mirtenal, 1,8-cineol [11]. După unii autori bisabololul ar lipsi [16], după alții însă uleiul eteric conține bisabolol și bisaboloxid [15]. Sînt prezente și cantități mici de chamazulenă [5, 15], condiționate de unele farmacopei la cel puțin 4% în uleiul eteric și 25 mg% în drog [17]. Se semnalează clone lipsite de azulene [6, 35]. Constantele fizico-chimice, cromatograma în fază gazoasă și spectrele în UV și IR ale uleiului eteric diferă net de acelea ale uleiului eteric de mușețel adevărat [1b]. Cerurile reziduale constau din hidrocarburi saturate de la $C_{15}H_{32}$ la $C_{21}H_{44}$ [11].

Principiile amare, care contribuie la acțiunea stomahică a drogului, sînt lactone sesquiterpenice de tip germacran, la care este legat acidul tiglic. Componenta principală a fost denumită nobilină și se găsește în planta proaspăt uscată în cantitate de 0,17%, dar se degradează repede [23]. Ea este însoțită de 3-epinobilină, 1,10-epoxinobilină și 3-dehidronobilină [34].

Florile conțin numeroși compuși polifenolici: acizi fenolici, flavone, cumarine, taninuri.

Dintre acizii fenolici s-au separat acidul 3,4-dihidroxicinamic [18], acidul 2,3-dihidroxicinamic liber și esterificat cu glucoză [1a] și acid *trans*-cafeic liber și esterificat cu glucoză [19, 20]. În drogul uscat necorespunzător se găsește și acid *cis*-cafeic liber și esterificat cu glucoză [1a, 20]. Din planta proaspătă s-a mai putut obține și acid antenobilic și esterul său cu glucoză, substanțe labile, care nu rezistă uscării. Spre deosebire de capitulele plantelor de cultură *cum flore pleno*, cele simple din flora spontană conțin și acid ferulic liber și esterificat cu glucoză, localizat în florile tubuloase galbene, ceea ce explică de ce nu se găsește în inflorescențele plantelor de cultură [1a].

Inflorescențele sînt bogate în derivați flavonici, în special derivați de apigenină și luteolină. Dintre glicozidele apigeninei predomină cosmosina [1a, 19—21], însoțită și de apiină [21, 22]. Un derivat specific este esterul antenobilic al cosmosinei, denumit antemozidă, care a fost izolat numai din planta proaspătă, fiind degradat în timpul uscării [1a]. Dintre glicozidele luteolinei predomină 7-glucozida ei [1a, 18—21]. Se mai semnalează prezența camferolului în planta provenind din Egipt [21]. Ca și în cazul acizilor fenolici, între inflorescențele plantei de cultură *cum flore pleno* și cele simple ale plantei din flora spontană, s-au găsit diferențe în ce privește derivații flavonici. În timp ce florile ligulate albe au o componență similară cu a capitulelor plantelor de cultură, florile tubuloase galbene conțin numai luteolină și 7-glucozida ei [1a].

Dintre cumarine au fost identificate scopoletina [19, 21], și scopolina [19, 20], precum și herniarina [15]. Inflorescențele mai conțin mici cantități de tanin și urme de epicatechină [1a].

Dintr-o fracțiune neutră obținută din drog cu solvenți nepolari, s-au izolat triterpenoide pentaciclice, îndeosebi taraxasterol, lupeol și puțină β-amirină, [3] precum și parafinele n-nonacosan, n-heptacosan [24], n-triacontan, denumit mai de mult antemen [25], hexacosanol [21], și al-

Scanned with OKEN Scanner

cool lignocerilic [24]. Sitosterolul şi stigmasterolul apar liberi sau glicozidaţi [3, 21]. În fracţiunea lipidică s-au identificat acizii oleic, linolic, cerotic, palmitic şi stearic [3]. Inflorescenţele mai conţin colină, inositol şi mici cantităţi de glucide [3].

Herba. În unele regiuni se supune toată planta antrenării cu vapori de apă. Se obţine în felul acesta 0,2—0,35% ulei eteric [5]. După unii autori se poate obţine din planta proaspătă circa 1% ulei eteric [10]. Din herba fără inflorescenţe, atît în stare proaspătă cît şi uscată s-a izolat o lactonă sesquiterpenică cu structură similară cu a nobilinei, care a manifestat în experienţe *in vitro* o remarcabilă acţiune citotoxică [32]. Lactona sesquiterpenică majoră în frunze este hidroxiizonobilina [34].

Rădăcina. Ea conţine derivaţi sulfuraţi şi compuşi poliacetilenici. Dintre derivaţii sulfuraţi s-a izolat o tiofen-butanolidă (0,7 mg%) a cărei structură a fost confirmată prin sinteză. Concomitent s-au separat şi caracterizat patru derivaţi poliacetilenici, ca trideca-1,3,5-trien-7,9,11-triina şi esterul metilic al acidului *cis-* şi *trans*-dehidromatricaric [26].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Conţinutul în ulei eteric al capitulelor florale variază destul de mult în decursul dezvoltării plantei. Conţinutul cel mai mare îl au capitulele încă nedeschise (1,73% flori uscate). Pe măsură ce inflorescenţa se dezvoltă şi florile se deschid, scade conţinutul lor în ulei eteric, aşa încît în stadiul de deplină înflorire, conţinutul este pe jumătate (0,82%). În timpul ofilirii florilor conţinutul scade şi mai mult (0,64%) [6, 8, 27].

Diferenţe mari se înregistrează şi în timpul variaţiei diurne. După masa pe la ora 16, capitulele florale conţin numai jumătate (0,55%) din uleiul eteric determinat dimineaţa pe la ora 8—9 (1,25%). De aceea se recomandă recoltarea florilor în primele ore ale dimineţii [28].

În decursul dezvoltării plantei, uleiul eteric se acumulează tot mai mult în organele sale vegetative. Conţinutul maxim în herba s-a înregistrat la sfîrşitul stadiului de ramificare şi la începutul înfloririi (1,09% în herba proaspătă) [10].

Conţinutul în derivaţi fenolici variază şi el. Flavonele şi acizii fenolici sporesc pentru a atinge un maxim la începutul înfloririi, apoi încep să scadă. Cumarinele, dimpotrivă, prezintă un minim în luna august [19].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Condiţiile de climă influenţează formarea şi acumularea uleiului eteric. Aşa de exemplu, capitulele florale, în acelaşi stadiu de dezvoltare, au pe timp frumos un conţinut aproape dublu de ulei eteric (1,13%) decît pe timp de ploaie (0,66%) [6, 27].

Specia este pozitiv influenţată de îngrăşăminte. Adaosul de îngrăşăminte organice sau amestec de NPK, măresc producţia de flori şi con-

Scanned with OKEN Scanner

ținutul în ulei eteric. Ca și în cazul mușețelului adevărat, mușețelul roman reacționează negativ la P și pozitiv la K [7] și N [33].

În condiții de experiențe de laborator, s-a obținut o creștere apreciabilă a conținutului în ulei eteric, prin adaos de maltoză la îngrășăminte [29].

Ierbicidele Nitrofen, Linuron, Trifluralină, Propizamidă și Clorbromuron, aplicate în timpul iernii, n-au produs modificări, nici calitative nici cantitative, în ce privește conținutul plantei în ulei eteric [30].

Ameliorarea. S-au făcut încercări de ameliorare prin provocare de poliploidie cu colchicină [6, 31]. Aplicarea unei soluții de 0,2% colchicină pe planta în stadiul de rozetă, n-a dat rezultate concludente [31].

Bibliografie

1. A. HERISSET et al., *Plant. Med. Phytothér.*, a. **4**, 189 (1970); **5**, 234 (1971); **7**, 234 (1978); **8**, 306 (1974); b. **6**, 194 (1972); **9**, 140 (1975).
2. J. DEBELMAS et al., *Ann. Pharm. Franc.*, **24**, 587 (1966).
3. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, p. 1234.
4. G. TÖLGYESI, *Herba Hung.*, **4**, *2*, 181 (1965).
5. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 634.
6. M. CHLADEK, *Pharmazie*, **14**, 691 (1959).
7. O. DAFFERT și M. BRANDL, *Angew. Botanik*, **12**, 212 (1930).
8. B. BORKOWSKI, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **8**, 107, (1956); *Farm. Polska*, 9, 147 (1953).
9. H. KREITMAIR, *Pharmazie*, **6**, 66 (1951).
10. M. FELKLOVA, *Sborn. Ceskoslov. Akad. Zemedel. Ved-Rostl. Vyroba*, **6**, 499 (1960).
11. G. M. NANO et al., *Essenze Deriv. Agrumm.*, **43**, 107 (1973).
12. Y. CHRETIEN-BESSIÈRE et al., *France Parfums*, **12**, 399 (1969).
13. E. E. BLAISE, *Bull. Soc. Chim.*, **29**, 327 (1903).
14. F. SORM et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **16**, 626 (1951).
15. A. MEISINGER, *Apothekerprakt. Pharmaz. — Techn. Assistent*, **17**, 41 (1971).
16. M. GAWLAWSKA și J. SENDRA, *Farm. Polska*, **30**, 131 (1974).
17. W. DEBSKA, *Biul. Inst. Rosl. Leczn.*, **4**, 186 (1958).
18. F. B. POWER și H. BROWNING, *J. Chem. Soc.*, **105**, 1829, 2280 (1914).
19. R. R. PARIS și A. HERISSET, *Compt. Rend., Ser. D.*, **267**, 740 (1968).
20. J. P. CHAUMONT, *Plant. Med. Phytothér.*, **3**, 167 (1969).
21. E. N. ABOUD-ZIED și A. M. RIZK, *Qual. Plant. Mater. Veg.*, **22**, 141 (1973).
22. H. WAGNER și W. KIRMAYER, *Naturwiss.* **44**, 307 (1957).
23. V. BENESOVA et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 3096 (1964); *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 5017.
24. I. ZYCZYNSKA-BALONIAK et al., *Acta Polon. Pharm.*, **28**, 621 (1971).
25. T. KLOBB et al., *Bull. Soc. Chim.*, **7**, 940 (1910).
26. F. BOHLMANN et al., *Chem. Ber.*, **95**, 1733 (1962); **99**, 1226 (1966).
27. E. SCHRATZ, *Dtsch. Heilpfl.*, **8**, 119 (1942).
28. J. ROMBAUX și R. LARUELLE, *J. Pharmac. Belg.*, **15**, 269 (1960).
29. M. COROVIC, *Pharm. Acta Jugoslav.*, **4**, 25 (1954).
30. E. NAGY et al., *Herba Hung.*, **17**, 2, 67 (1978).
31. P. FROESCHEL și R. CLAEYS, *J. Pharm. Belg.*, **4**, 241 (1949).
32. H. GRABARCZYK et al., *Pol. J. Pharmacol. Pharm.*, **29**, 419 (1977).
33. J. JOLIVET, *Plant. Med. Phytothér.*, **11**, 119 (1977).
34. M. HOLUB și Z. SAMEK, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 1053, 1065 (1977).
35. S. I. BALBAA et al., *Egypt. J. Pharm. Sci.*, **16**, 161 (1975).

Scanned with OKEN Scanner

ARTEMISIA ABSINTHIUM L.

Specia *Artemisia absinthium* L. *(Compositae = Asteraceae),* cunoscută la noi în țară sub numele de pelin, este o plantă bienală sau perenă, răspîndită în flora spontană din Europa centrală și meridională, Asia, nordul Africii, America de Nord.

Specia este cunoscută încă din antichitate, descrisă în Papirusul Ebers, în literatura antică greacă și romană, iar uleiul eteric a fost extras încă în secolul al XVI-lea.

Drogul comercial se obține, mai ales, din cultură. Se cultivă în cîteva țări din Europa și în unele state din S.U.A., atît ca plantă medicinală, cît și ca materie primă pentru industria băuturilor alcoolice amare (vermut). În unele țări ca Franța, Belgia, Elveția, R. F. Germania s-a interzis fabricarea băuturilor cu conținut de pelin, din cauza fenomenelor toxice care se manifestă la consumarea lor îndelungată (absintism).

Se recoltează toată partea aeriană sau numai vîrfurile înflorite, care se folosesc în medicină ca remediu amar-aromatic, cu acțiune eupeptică. Pelinul este totodată o sursă de ulei eteric cu azulene, substanțe cu acțiune antiinflamatoare.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Herba

Substanțe anorganice. Speciile din genul *Artemisia* sînt în general concentratoare puternice de substanțe minerale din sol. Așa, de exemplu, s-a constatat că ele conțin procentual de 10—15 ori mai mult Cu decît se găsește în solul pe care cresc [3]. De aceea speciile de *Artemisia* sînt întrebuințate de geologi ca plante indicatoare de minereuri. Conținutul lor în cenușe variază în consecință în limite foarte largi: 3,88—13,28 g%, cu media 6—8 g% [2, 4]. Frunzele și florile conțin 5,56—8,10 g%, tulpina 1,8—3,9 g%, iar planta înflorită 7,2—9,4 g% cenușe [6, 7].

Conținutul plantei întregi (herba uscată) în diferite elemente este următorul: 0,81% CaO, 1,72% K, 0,015% Na, 0,72% P_2O_5, 15,2 mg% Fe, 6,4 mg% Mn, 2,6 mg% Zn, 0,88 mg% Cu, 0,114 mg% Mo [2, 5], iar al frunzelor: 0,74% Ca, 2,77% K, 0,007% Na, 0,45% P, 0,16% Mg, 14,5 mg% Fe, 5,6 mg% Mn, 4,0 mg% Zn, 4,9 mg% B, 0,86 mg% Cu, 0,097 mg% Mo [14].

Compuși organici. Toată planta conține ulei eteric. În materialul proaspăt, acesta se găsește în cantitate de 0,20—0,50% [1, 8, 9], iar în

planta uscată 0,20—1,41% [1, 10, 35], cele mai bogate fiind frunzele (1,71%) și vîrfurile înflorite (1,68%), tulpina conținînd numai urme (0,05%) [13, 43].

Uleiul eteric este de culoare verde închis, uneori albastru sau brun, cu miros puternic caracteristic și gust amar persistent. Proprietățile fizice ale uleiului eteric variază după proveniență [1].

Compoziția chimică a uleiului eteric este diferită în funcție de proveniență, de perioada de vegetație, de factori ecologici etc. Componenta principală este tujona, respectiv amestec de α- și β-tujonă și izotujone [1, 8, 11], fiind componente principale în mai toate speciile de *Artemisia*. Raportul între tujonă și izotujonă variază după specie. În uleiul eteric din herba de *A. absinthium*, provenită din Anglia, s-a găsit 3% tujonă și 83% izotujonă [12].

Tujona este însoțită de alcool tujilic, liber sau esterificat cu acid acetic, izovalerianic sau palmitic [1]. Raportul între alcoolul tujilic și tujonă variază în funcție de perioada de vegetație și de organ, alcoolul tujilic oxidîndu-se în tujonă și invers [1, 13]. De aceea, în literatură se găsesc date variate cu privire la conținutul uleiului eteric în tujonă și alcool tujilic. Așa de exemplu într-un ulei eteric de proveniență italiană s-au găsit 48% tujol și numai 10% tujonă [11], iar într-un ulei provenit din Franța 71,9% alcooli liberi, 7% alcooli legați și 8,4% tujonă [1]. În schimb un ulei eteric provenit din Spania conținea numai 10,47% alcool tujilic liber, 9,67% acetat de tujol și 57,50% tujonă [1], iar unul provenit din Anglia 86% tujonă-izotujonă [12].

În afară de alcool tujilic s-au mai semnalat și alți alcooli terpenici, diferiți după provenienta uleiului, ca de exemplu nerol în ulei eteric din Spania [1, 14], din U.R.S.S. [22] și din Anglia (3%); în cel din urmă s-au mai găsit terpinen-4-ol (5%), α-terpineol (1%), precum și 1,8-cineol (1%) [12].

Ca hidrocarburi terpenice, uleiul eteric conține: felandren (8%), α- și β-pinen (4%), *p*-cimen (15%), (+)-sabinen (circa 33%), mircen (40%), β-cariofilen, γ-selinen, bisabolen, cadinen, azulene [11, 15, 16, 22, 43]. Recent s-a izolat jasmonat de metil [47].

Azulenele nu preexistă în plantă; ele se formează din prochamazulene în timpul extragerii uleiului [20]. Prochamazulenele sînt sesquiterpene de tip guaianolidic, cum este artabsina [17, 19—21] care ia naștere în timpul antrenării cu vapori de apă din absintină și anabsintină, dimeri guaianolidici [20, 29]. Alături de aceste guaianolide, s-a găsit, sporadic, și matricină [40]. Componența în lactone sesquiterpenice diferă foarte mult după proveniență și respectiv chemotaxoni. Astfel, plante provenite dintr-o anumită regiune din Iugoslavia n-au conținut absintină, anabsintină și artabsină; din ele s-au izolat două lactone sesquiterpenice, dintre care una s-a putut caracteriza ca germacra-1(10)-en-3-oxo-6,12-olidă (ketopelenolidă), iar cealaltă, incomplet caracterizată, ca fiind de tip guaianolidic [42]. În plante de alte proveniențe s-au găsit și alte lactone sesquiterpenice, cum sînt artabina de tip germacran, arabsina de tip selinen [24] și anabsina, o diguaianolidă [45]. Toate aceste lactone sesquiterpenice și îndeosebi dimerii guaianolidici, imprimă drogului gustul foarte amar. Compușii izolați mai de

mult ca principii amare și denumiți artamarină, artamarinină, artamaridină și artamaridinină, n-au fost caracterizați structural [25].

Prin încălzirea drogului cu soluție de NaOH 10% și apoi antrenare cu vapori de apă s-a obținut un amestec de două azulene, în proporție de 0,15—0,25%, identificate ca fiind 1, 2, 4-trimetil-7-etilazulenă și 1,4-dimetil-2,7-dietilazulenă [17]. Conținutul uleiului eteric în azulene variază foarte mult din cauza numeroșilor taxoni chimici; unii autori au raportat concentrații de 40 —70 mg% [18], alții 0,5—450 mg% [10] și 4—48 mg% [35].

Proazulenele din plantă nu se transformă în totalitate în azulene antrenabile cu vapori de apă în timpul extragerii uleiului eteric. După separarea uleiului eteric circa 60% din potențialul azulenic rămîne în drog. Drogul epuizat de uleiul eteric reprezintă o sursă de azulene încă nevalorificată [10].

Cercetările asupra altor compuși din herba au o pondere minoră față de cele efectuate asupra uleiului eteric și a guaianolidelor. A fost semnalată prezența în cantitate foarte mică a unor flavone cum este artemitina (artemisetina) [24, 26, 27]. În unele proveniențe au lipsit flavonele, izolîndu-se, în schimb, derivați lignanici ca 3,7-dioxabiciclo-(3, 3, 0)-octani [42]. S-a mai izolat din frunze quebrachitol (0,08%) [28], un fitosterol [21], acizii grași palmitic (33,99% din totalul de acizi), arachidic (26,20%), linoleic (27,50%), lauric, miristic, stearic și oleic [43], precum și 2-metil-6-metilen-10-*p*-tolilundecen [16], acid nicotinic [30], vitamină C găsită în cantitate de 41—56 mg% în frunzele proaspete și 155—352 mg% în cele uscate [31], vitamină B_6 [32], acid folic [37].

Rădăcina. Ea a fost foarte puțin cercetată. Uleiul eteric se găsește, după unii autori, în cantitate de circa 0,50% [13], după alții, în cantitate extrem de mică (3,1—5,5 mg%) [33], sau este complet absent [10]. Se mai semnalează prezența acidului 3,4,5-trimetoxibenzoic [24] și a unei serii omologe de oligoglucide nereducătoare [48].

S-au extras din rădăcină și caracterizat o serie de poliacetilene, între care predomină doi derivați ai sesaminei și *trans*-6-ringenoleterul; ei sînt însoțiți de mici cantități de ester metilic al acidului *trans*-dehidromatricaric și de un derivat tiofenic al acestuia, izolat pentru prima oară din această specie [34].

Semințele. Ele au fost de asemenea puțin cercetate. Uleiul gras conține 13 componenți din care 8 sînt gliceride; hidroxiacizii reprezintă 11—12% din totalul acizilor grași [46]. Din uleiul gras al semințelor de la plante din centrul Asiei s-a izolat un amestec de acizi 9-hidroxi-*trans*-*trans*-10,12-octadecadienic și 13-hidroxi-*trans*-*trans*-9,11-octadecadienic [38].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Uleiul eteric și guaianolidele fiind considerate componentele cele mai importante ale plantei, care determină prin guaianolide gustul amar și deci acțiunea eupeptică, prin tujonă acțiunea toxică, iar prin azulene

acțiunea antiinflamatoare, au fost urmărite în ce privește variația lor pe organe și de-a lungul perioadei de vegetație.

Uleiul eteric se formează de la primele faze de dezvoltare ale plantei. Conținutul în ulei eteric este maxim în timpul înfloririi, în lunile iunie—iulie în Polonia [36] și august—septembrie în U.R.S.S. [13]. În rădăcina plantelor perene conținutul crește pînă ce planta atinge 3—4 ani, după care scade [33]. Așa se explică, probabil, faptul că unii cercetători, au găsit, iar alții nu, ulei eteric în rădăcini.

Conținutul în tujonă al uleiului eteric variază, de asemenea, pe organe și perioadă de vegetație. Uleiul obținut din flori este mai bogat în tujonă decît cel obținut din frunze, din cauza proceselor oxidative mai intense în flori prin care alcoolul tujilic este convertit în tujonă. Conținutul în tujonă este maxim la începutul dezvoltării florilor [13].

Repartizarea prochamazulenelor pe organe este și ea inegală. Cele mai bogate sînt inflorescențele și frunzele bazale de primăvară și de toamnă. Fructele imature conțin azulene, dar cele mature sînt lipsite de aceste componente, ca și rădăcinile [10]. Conținutul în proazulene atinge valoarea maximă în plantă în timpul înfloririi [44]. Urmărindu-se acumularea diurnă a prochamazulenelor s-a constatat o creștere cu un maxim la ora 14, după care conținutul scade [10, 18]. În Polonia, conținutul maxim în substanțe amare (guaianolide), a fost găsit în materialul recoltat în luna septembrie [36].

În ce privește corelația între componente s-a făcut observația că plantele cu conținut mare în ulei eteric și vitamină C au un conținut scăzut în substanțe amare. [36]. Alți autori n-au găsit vreo corelație între conținutul în ulei eteric și substanțele amare sau azulene; în schimb, au constatat o interdependență între conținutul în substanțe amare și azulene [39].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Conținutul în diverșii componenți chimici a fost urmărit în funcție de unii factori ecologici, pedoclimatici, de nutriție și de unii stimulatori de creștere.

Conținutul în ulei eteric este influențat de condițiile de climă. Clima secetoasă, cu temperaturi mai înalte și perioade mai lungi de insolație, favorizează acumularea de ulei eteric. Altitudinea are influență negativă asupra formării uleiului [33].

În cultură, aplicarea îngrășămintelor minerale (NPK) mărește conținutul în prochamazulene, combinația cea mai eficientă fiind N—90, P—50 și K—60 kg/ha [13].

În regiunea Smolensk (U.R.S.S.) a fost urmărită influența condițiilor de sol asupra conținutului în acid ascorbic, glicozide și tanin; cantitatea cea mai mare de acid ascorbic și glicozide s-a găsit la plantele crescute pe turbării și teren argilos, iar conținutul cel mai mare de tanin la cele crescute pe turbării și humus nisipos [23].

Experiențe cu acid giberelic și acid 3-indolil-acetic au arătat că tratamentul cu fitohormoni determină o scădere a conținutului de fla-

Scanned with OKEN Scanner

vonoide în herba, care este însă devansat de sporul de masă verde obţinut pe unitatea de suprafaţă, astfel încît stropirea plantei, de exemplu, cu o soluţie de 5 mg/l acid giberelic a dus la o creştere a flavonoidelor la ha cu 61,9% faţă de martor [41].

Bibliografie

1. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akad. Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 692.
2. G. TÖLGYESI, *Herba Hung.*, **4**, 2, 181 (1965).
3. G. D. CHUMICEVA şi V. BLAGOOBRAZOV, *Rob. Tyan-Shan's Vysok. Fiz. Geogr. St. Akad. NaukKirg. SSR., Old. Geogr.*, *5*, 33 (1962).
4. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie, 8*, 189 (1965).
5. C. K. KUHN, *Deut. Apoth. Ztg.*, **92**, 800 (1952).
6. O. KRETSCHMER, *Deut. Apoth. Ztg.*, **93**, 963 (1953).
7. L. W. WINKLER, *Pharm. Zentralhalle*, **73**, 593 (1932).
8. O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.*, **336**, 247, 268 (1904).
9. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. V, 1952
10. L. SOMMER et al., *Farmacia*, **12**,, 729 (1964); **14**, 207 (1966); **15**, 689 (1967); **22**, 277 (1974).
11. V. PAOLINI şi R. LOMONACO, *Atti R. Acad. Lincei, Roma*, **23II**, 123 (1914).
12. D. V. BANTHORPE et al., *Planta Med.*, **20**, 147 (1971).
13. J. SLEPETYS, „Polez. Rast. Pribl. R. Belorus, Mater. Nauk. Konf. 2rd", 1973, p. 289, 294.
14. G. RÁCZ et al., *Herba Hung.*, **17**, 2, 43 (1978).
15. V. HEROUT, *Chem. Listy*, **46**, 438 (1952).
16. F. SORM et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **14**, 91 (1949); **16**, 268 (1951); *Chem. and Ind.*, **1955**, 569.
17. M. SUCHY et al., *Coll. Czech. Chem. Commun*, **21**, 477, 1485, 1494 (1956); **24**, 1303 (1959); **29**, 1829 (1964).
18. M. KUCERA, *Pharmazie*, **11**, 604 (1956).
19. T. A. GEISSMAN şi T. E. WINTERS, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3145.
20. K. VOKAC et al., *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3855; *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 2288 (1969); **37**, 1346 (1972).
21. V. HEROUT et al., *Chem. Listy*, **47**, 1041 (1954); **48**, 792 (1954); **49**, 1870 (1955); **50**, 591 (1956); **51**, 572 (1957); *Chem. and Ind.*, **1956**, 1236; *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **22**, 1914 (1957).
22. M. J. GORJAEW et al., *Zh. Prikl. Khim.*, **35**, 2799 (1962).
23. A. A. GOZIN, *Rast. Resur.*, **8**, 571 (1972).
24. J. S. AKHMEDOV et al., *Khim. Prir. Soedin*, **5**, 57 (1969); **6**, 622, 691 (1970); **8**, 245 (1972).
25. G. SCHENCK şi N. E. SCHUSTER, *Arch. Pharm.*, **289**, 1 (1956).
26. Z. CEKAN şi V. HEROUT, *Chem. Listy*, **49**, 1053 (1955).
27. P. TUNMANN şi O. ISAAC, *Arch. Pharm.*, **290**, 37 (1957).
28. V. PLOUVIER, *Ann. Pharm. Franc.*, **7**, 192 (1949).
29. L. NOVOTNY et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 25, 1492, 1500 (1960).
30. F. ROLLERI, *Arch. Pharm.*, **281**, 121 (1943).
31. E. GÜNTHER et al., *Pharmazie*, **7**, 24 (1952).
32. G. MADAUS şi F. E. KOCH, *Z. Exp. Med.*, **111**, 701 (1943).
33. I. BECK et al., *Herba Hung.*, **4**, 2, 83 (1965).
34. H. GREGER, *Phytochemistry*, **17**, 806 (1978); *Planta Med.*, **35**, 34 (1979).
35. F. TYIHÁK şi I. MÁTHÉ, *Herba Hung.*, **2**, 157 (1963).
36. F. W. BIELOSZABSKA şi W. SAWICKA, *Farm. Polska*, **22**, 278 (1966).
37. I. R. GNIDERS, *Nekotoryl Vopr. Farmat. Sborn. Nauk. Trud. Vyssh. Farm. Ucheb. Zaredenii Ukr. SSR.*, **1956**, 137.
38. E. I. GIGIENOVA et al., *Khim. Prir. Soedin*, **10**, 701 (1974).
39. A. MICHALUK şi J. POREBSKI, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **12**, 137 (1960).
40. G. SCHNEIDER et al., *Deut. Apoth. Ztg.*, **118**, 469 (1978).

Scanned with OKEN Scanner

41. D. KAVALIAUSKIENE și D. MISIUANITE, „Polez. Rast. Pribol. R. Belorus Mater. Nauk. Konf.", 1973, p. 209.
42. M. DERMANOVIC et al., *Glas. Hem. Drus. Beograd*, **41**, 287 (1976).
43. M. D. SAYED et al., *Bull. Fac. Pharm. (Cairo)*, **16**, 85 (1979).
44. G. SCHNEIDER și B. MIELKE, *Deut. Apoth. Ztg.*, **119**, 977 (1979).
45. S. Z. KASYMOV et al., „Symp. Pap. IUPAC Int. Symp. Chem. Nat. Prod.", 2, 421 (1978); *Khim. Prir. Soedin*, **15**, 495 (1979).
46. N. T. ULCHENKO et al., *Khim. Prir. Soedin*, **15**, 471 (1979).
47. J. UEDA și J. KATO, *Plant. Physiol.*, **66**, 246 (1980).
48. M. BUFFA et al., *J. Chromatog.*, **200**, 309 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

ATROPA BELLADONNA L.

Specia *Atropa belladonna* L. *(Solanaceae),* cunoscută la noi sub numele de mătrăgună, este o plantă ierboasă, viguroasă, perenă, care crește spontan în regiunile păduroase din zona submontană și montană a Europei, a Asiei occidentale și de nord și a Africii septentrionale. Dat fiind diversitatea materialului provenit din flora spontană și importanța ei pentru medicină, specia se cultivă în numeroase țări europene (Franța, Belgia, Olanda, Marea Britanie, U.R.S.S., Polonia, Ungaria, Bulgaria).

Pe lîngă varietatea comună cu flori violete *(A. belladonna* L. var. *belladonna)* există o varietate cu flori și fructe galbene *(A. belladonna* L. var. *lutea* Döll., *A. acuminata* Royle, *A. belladonna* var. *flava* Pater [1, 2]). S-au observat și forme intermediare (var. *intermedia)* între varietatea tipică și varietatea galbenă [3, 4].

Planta conține alcaloizi tropanici cu acțiune parasimpatolitică, fiind cunoscută din antichitate pentru toxicitatea sa. Pulberea de frunze, extractele, tinctura, ca și alcaloizii izolați, sînt larg întrebuințați ca antispastice, în gastralgii, ulcere, colici hepatice și nefritice, rău de transport etc. Se recoltează frunzele, rădăcina sau întreaga parte aeriană.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele și herba

Substanțe anorganice. Conținutul frunzelor în substanțe anorganice este relativ ridicat din cauza prezenței în cantitate mare a oxalatului de calciu. Cenușa care variază între 8—15% [5—8], cu circa 2% cenușă insolubilă [7], este bogată în sodiu și potasiu [6]. Frunzele uscate conțin: 0,28% K, 1,28% Na, 1,58% Ca, 0,23% P, 0,44% Mg, 20—30 mg% Fe, 0,50 mg% Mn, 0,031—0,043 mg% Co, 3,6—18 mg% Zn, 3,2 mg% B, 3,54—10 mg% Cu, 0,099 mg% Mo, 7,10 mg% Pb [9—13].

Compuși organici. Componenții organici principali din herba sînt alcaloizii tropanici, care se găsesc în cantitate de 0,13—0,75% [8, 14—16], putînd depăși 1% la plante cultivate și ameliorate. În frunzele proaspete, conținutul variază între 0,010—0,144%, fiind în medie 0,071% [17]. Nervurile și pețiolul frunzelor sînt mai bogate în alcaloizi decît limbul; dacă în limb s-au găsit 0,080—0,148%, în nervuri conținutul a fost de 0,368—0,462% [57]; pețiolii sînt de 1,9—2,8 ori mai bogați în alcaloizi decît limbul [63, 64].

Varietatea cu flori galbene este considerată de unii autori ca mai bogată în alcaloizi decît forma tipică [3, 6, 18, 19], iar hibrizii între cele

două varietăți ar fi și mai bogați [3, 20]; există însă și părerea că între cele două varietăți n-ar fi diferențe semnificative [4, 21].

Alcaloidul predominant în partea aeriană proaspătă este (—)-hiosciamina, care reprezintă 78—98% din alcaloizii totali [22—25]. La uscarea frunzelor, hiosciamina se transformă parțial în atropină [1, 26]. Acești alcaloizi sînt însoțiți de urme ale derivaților lor demetilați la azot, norhiosciamina și noratropina [27]. Recent s-a izolat N-oxidul hiosciaminei (genalcaloid), atît din frunze cît și din tulpini și semințe proaspăt recoltate [28].

(—)-Scopolamina (hioscina) se găsește în toată planta alături de hiosciamină, dar în cantitate mai mică (0,01—0,09%) [25, 29], însoțită fiind de izomerul racemic, atroscina [1] și de N-oxidul său [28]. Norscopolamina și aposcopolamina lipsesc [27]. Scopolamina constituie 1,7—21,4% din alcaloizii totali [25]; raportul scopolamină/hiosciamină variază între 1/4—1/57, mai frecvent 1/18—1/20 [22, 25, 30, 31]. Alți alcaloizi tropanici au fost identificați în cantități foarte mici: atropamină (apoatropină) 1—5 mg% [27, 31], beladonina mai puțin de 1 mg% [31], iar aminoalcoolii tropanici tropina [32] și scopina [1] în urme.

Alături de alcaloizii tropanici, herba conține baze cu altă structură, ușor volatile, ca: piridină, N-metilpirolină, N-metilpirolidină, tetrametildiaminobutan [33, 34], putresceină [35] și urme de cuschigrină (belaradină), nicotină și helaradină [1].

Aminoacizii liberi sînt reprezentați prin acizii cisteic, aspartic, γ-aminobutiric, glutamic, metionină, arginină, α-alanină, glicină, leucină, izoleucină, lizină, prolină, tirozină, α-fenilalanină, ornitină, valină, serină, histidină, asparagină, cisteină, triptofan [36, 37]. Nu s-au găsit hidroxiprolină și hidroxilizină [36]. Alți componenți cu azot semnalați sînt: colină [38], enzime, ca fosfataze [39, 40] și *o*-polifenoloxidaze [41].

Flavonele au fost amănunțit studiate, mai ales în ultimpul timp. În herba proaspătă se găsesc triglicozide primare ca: 3-ramnoglucozil-7-glucozida quercetolului și camferolului, 3-ramnoglucozil-7-galactozida quercetolului, 3-ramnogalactozil-7-glucozida quercetolului și camferolului [42—45]. În frunzele uscate glicozidele primare sînt însoțite de glicozide secundare mai simple, provenite din degradarea triglicozidelor [42] ca: 3-ramnoglucozida quercetolului, 3-ramnogalactozida camferolului, 7-monoglucozida quercetolului și a camferolului [42—44].

Dintre cumarine, scopoletina (metilesculetină, acid chrisatropic) [46—48a] este un constituent caracteristic pentru această specie. Se găsește în plantă și sub forma glucozidată (scopolină, metilesculină) în cantitate de circa 1 mg% [48]. Fluorescența albastră în lumina UV a scopolinei este utilizată ca reacție de diferențiere a frunzelor de *A. belladonna* de alte solanacee *(Hyoscyamus niger, Datura stramonium)* care sînt lipsite de acest compus sau îl conțin în urme [48a]. Alături de scopoletină se semnalează și esculetină [49]. Tot ca derivați fenilpropanici s-au identificat acizii cafeic, clorogenic și neoclorogenic. Nu s-a putut pune în evidență prezența taninurilor [49].

Din frunze s-a mai izolat nonacosan, un amestec de alcooli alifatici și β-sitosterol [50]. Conținutul în acid ascorbic se situează între 1,28—6,92 mg% în herba uscată [51].

Scanned with OKEN Scanner

Florile, fructele și semințele. Ele conțin, ca și frunzele, alcaloizi tropanici în cantități care variază în decursul dezvoltării lor. În flori s-a găsit 0,40—0,77% [16, 22], în fructe 0,60—0,76% raportat la material uscat [16, 52, 53], iar în semințe 0,83—0,86% alcaloizi [22, 53].

Fructele mature, de culoare neagră violacee, conțin antociani, dintre care s-a identificat o glicozidă a petunidinei [54]. În fructele mature proaspete s-au găsit 7 mg% apoatropină, iar în cele imature, tropină și scopină [17].

Semințele conțin ulei gras cu participarea următorilor acizi: $C_{6:0}$ 0,5% (din totalul acizilor), $C_{8:0}$ 7,1%, $C_{10:0}$ 6,3%, $C_{12:0}$ 44,5%, $C_{14:0}$ 16,0%, $C_{16:0}$ 3,8—8,7%, $C_{16:1}$ urme, $C_{18:1}$ 19,5—31,7%, $C_{18:2}$ 42,2—72,4%, $C_{18:3}$ 1,1—1,4%, $C_{22:0}$ 0,6% [119, 120].

În semințe s-a pus în evidență prezența unor enzime ca peroxidaze, polifenoloxidaze, citocromoxidaze, catalaze și dehidrogenaze [55].

Rădăcinile

Substanțe anorganice. Conținutul rădăcinii în substanțe anorganice este mai mic decît cel al frunzelor. Cenușa totală variază între 2,93—3,82%, cea insolubilă între 0,85—1,21% [7]. Farmacopeele dau însă pentru cenușă limite mai mari 7—8% [1]. Dintre elemente se semnalează 0,027% Fe, 0,012% Pb, 0,018% Zn, 0,046% Cu, Mn, Li, Co [10, 12, 56]. Conținutul în Cu este constant, indiferent de conținutul solului în acest element, ceea ce denotă o mare capacitate de acumulare a Cu de către rădăcina acestei specii [11]. Raportul dintre Li din plantă și cel din sol este egal sau mai mic de 0,10—0,17. O modificare a conținutului de Li din sol aduce modificare și în conținutul de Li din plantă, raportul rămînînd același [56].

Compuși organici. Ca și în cazul frunzei, componenții principali sînt alcaloizii tropanici, care se găsesc în cantitate ceva mai mare 0,37—1,04% [8, 14, 15, 52, 57].

(—)-Hiosciamina reprezintă circa 90% din totalul alcaloizilor [24, 26]. Pe lîngă hiosciamină, rădăcina mai conține urme de atropină [1, 24, 26, 58, 59], 0—3 mg% scopolamină, 4—7 mg% apoatropină, 0—5 mg% beladonină [1, 31, 58, 59], 2—6 mg% tropină [17] și scopină [17]. N-Oxidul hiosciaminei a fost izolat din rădăcina proaspătă [28].

Se găsesc în rădăcini aceleași baze volatile ca și în frunze [1, 22, 58, 59]. Cuschigrina (cunoscută înainte sub numele de belaradină) apare în cantitate mai mare decît în partea aeriană (circa 7,5 mg%) [32, 89a]. Helaradina (circa 2 mg%) este un alcaloid cu acțiune similară cu a atropinei, de structură încă necunoscută [1, 58, 59].

Dintre enzime, s-au pus în evidență N-metiltransferaza putrescinei și oxidaza N-metilputrescinei [60].

Ca și în frunze, prezența cumarinelor este caracteristică. Pe lîngă scopoletină [1, 46, 47], a fost izolată din rădăcină și umbeliferonă [1, 61].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Conținutul în alcaloizi totali al diferitelor organe variază odată cu vîrsta. Frunzele tinere, apicale, sînt mai bogate decît cele adulte, conți-

Scanned with OKEN Scanner

nînd de 2,11—3,46 ori mai mulți alcaloizi [16, 29, 52, 62, 64]. De asemenea, plantele cu mai multe tulpini, deci mai vîrstnice, sînt mai sărace în alcaloizi decît cele cu o singură tulpină. Jumătatea de sus a părții aeriene conține o cantitate dublă de alcaloizi față de jumătatea de jos (0,43—0,82% și respectiv 0,19—0,40% [16, 29, 52, 53, 64], deoarece tulpinile groase, cu un diametru mai mare de 5 mm, au un conținut foarte mic în alcaloizi (0,06—0,19%), pe cînd cele subțiri, cu un diametru sub 5 mm, sînt mult mai bogate (0,19—0,89%) [16].

Plantele sînt mai bogate în alcaloizi totali în primul an de vegetație; în anul al doilea și al treilea an conținutul scade cu 24 și respectiv 26,7% [64, 65].

Primăvara, în stadiul vegetativ, conținutul în alcaloizi crește în toate părțile plantei. După cei mai mulți autori, frunzele au conținutul maxim la începutul înfloririi, apoi el scade pînă la coacerea fructelor [22, 26, 70—72]. Tulpinile superioare, mai subțiri și mai bogate în alcaloizi, urmează aceeași curbă de acumulare ca și frunzele; conținutul de alcaloizi este mai mare la începutul perioadei de vegetație, apoi scade spre sfîrșitul verii, la coacerea primelor fructe [16]. După unii autori, conținutul maxim al frunzelor se situează în perioada fructificării. Astfel, dacă frunzele plantelor tinere conțin numai 0,23%, la începutul înfloririi ele conțin 0,38%, la începutul fructificării 0,52%, iar în timpul fructificării 0,60% alcaloizi totali [62]. În părțile de plantă în ofilire, conținutul în alcaloizi scade treptat [73].

Rădăcinile au un conținut de alcaloizi totali mai mare chiar la începutul vegetației pînă la butonizare; el scade în timpul înfloririi pînă la maturizarea fructelor și rămîne apoi constant pînă la sfîrșitul vegetației [70].

După unii autori, variația diurnă a alcaloizilor este foarte neregulată [74]. După alți autori însă, conținutul maxim în timpul zilei se situează dimineața între orele 9 și 11 [75, 76].

În timpul perioadei de vegetație variază și cantitatea și distribuția pe organe a diferiților alcaloizi, cît și a altor compuși, observîndu-se o migrare a lor în diversele părți ale plantei [17, 66]. Aceste variații au fost urmărite încă din perioada de stratificare a semințelor. S-a observat că în acest stadiu există o relație inversă între modificările conținutului în P ușor hidrolizabil și activitatea ATP și ADP-azei [55, 67]. În prima jumătate a perioadei de stratificare (naturală sau artificială) activitatea citocromoxidazelor crește, activitatea catalazelor scade, iar cea a peroxidazelor și polifenoloxidazelor dispare. În a doua jumătate a perioadei de stratificare, crește activitatea catalazelor, peroxidazelor și polifenoloxidazelor, iar activitatea citocromoxidazelor și a dehidrogenazelor scade treptat. Au loc și modificări în metabolismul aminoacizilor [55]. După încolțirea semințelor, în primele 8—10 zile, pînă la apariția primei rădăcini, au loc procese de cataboliză, conținutul în alcaloizi totali scade, dar raportul hiosciamină/scopolamină se menține la 10/1. În următoarele 5—6 zile, conținutul în alcaloizi rămîne constant, iar raportul hiosciamină/scopolamină se menține la 10/0,5. Începînd din ziua a 15—16-a, în timp ce se dezvoltă rădăcina și se deschid cotiledoanele, conținutul în alcaloizi totali crește și apar și alți alcaloizi, ca cuschigrina și 4 alcaloizi neidentificați [67, 68]. În rădăcină, în primele săptămîni, hiosciamina și scopolamina se găsesc în părți aproape egale apoi conținutul în hiosciamină creș-

Scanned with OKEN Scanner

te şi depăşeşte cu mult pe cel în scopolamină [17]; tot atunci în tulpiniţă şi primele frunze, scopolamina este preponderentă, apoi hiosciamina sporeşte şi întrece cu mult conţinutul în scopolamină, care scade cu vîrsta, aşa încît în planta în fructificare ea nu se mai găseşte de loc sau numai în urme [17, 62, 69]. În fructe, raportul hiosciamină/scopolamină creşte de asemenea pe măsură ce ele se maturează [17]. Unii autori n-au mai găsit scopolamină în planta de doi ani [29]. Tropina, scopina şi scopolina apar în rădăcină şi chiar în tulpină în primele săptămîni, apoi dispar şi nu mai apar decît în fructele mature [17]. Spre sfîrşitul vegetaţiei se remarcă o creştere a conţinutului în apoatropină şi N-oxizi în toată planta [62]; aceştia din urmă şi îndeosebi N-oxidul hiosciaminei cunoaşte fluctuaţii mari în timpul ontogenezei, conţinutul maxim acumulîndu-se în fructele coapte [28].

Aminoacizii liberi se găsesc în cantitate mai mare în frunze şi tulpini decît în rădăcini, unde conţinutul lor rămîne constant sau scade, pe cînd în frunze şi tulpini el creşte odată cu dezvoltarea plantei [67].

Conţinutul în clorofilă creşte paralel cu acela al alcaloizilor pînă la începutul înfloririi [77].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Factorii geografici afectează considerabil conţinutul în alcaloizi al plantei [10, 70]. Plantele din regiunile sudice ale U.R.S.S.-ului sînt mai bogate în alcaloizi decît cele din alte regiuni ale ţării [10].

Solul preferat de această specie este un sol fertil, cum este cel din tăieturile de pădure, cu humus bine aerat, cu aciditate mică [4, 14, 15]. pH-ul solului cuprins între 5,5—6,0 favorizează formarea alcaloizilor [15]. Un sol nisipos, cu conţinut mare în calciu şi sărac în alte elemente, are un efect dezastruos asupra creşterii plantei [78].

Lumina are un rol foarte important în acumularea alcaloizilor, care este favorizată de expoziţia în plin soare [2, 79, 80, 81]. Conţinutul în alcaloizi al plantelor crescute la soare este aproape dublu faţă de cel al plantelor crescute la umbră (0,632% şi respectiv 0,376%) [82, 83]. S-a emis însă şi părerea că mătrăguna fiind o plantă de semiumbră, acumularea alcaloizilor ar fi favorizată de lumina mai slabă [84, 85].

Temperatura joasă, cu geruri timpurii de toamnă, influenţează negativ conţinutul în alcaloizi [52, 80], care a fost semnificativ mai mare la plantele crescute la 23°, faţă de acela al plantelor cultivate la 20°C [86].

Umiditatea atmosferică ridicată se pare că influenţează de asemenea negativ acumularea alcaloizilor. După unii autori însă, umiditatea solului n-ar avea influenţă asupra acestui conţinut [52, 83]. Irigarea culturii nu modifică conţinutul în compuşi activi; aplicată concomitent cu fertilizarea măreşte producţia de herba cu 23,3% şi pe cea de rădăcini cu 30,5% în comparaţie cu martorul neirigat [121]. Plante ca mătrăguna şi alte solanacee cu excreţie cuticulară intensă de alcaloizi, pot fi „spălate" de o bună parte din alcaloizii frunzelor în timpul ploii sau chiar de roua dimineţii [57, 71].

Aplicarea unor măsuri agrotehnice duce la sporirea alcaloizilor. Astfel, în condiţiile ecologice din Poznan, semănatul direct în cîmp, toamna

Scanned with OKEN Scanner

înainte de îngheț, a dat rezultate mai bune, cu un conținut mai mare de alcaloizi decît semănatul sau plantatul primăvara [118]. Îndepărtarea excesului de plante a dus la o scădere a producției de drog ca și de alcaloizi [118]. Totuși, după unii autori, rărirea plantelor la 30 cm între plante, ar da un spor în alcaloizi cu 12,2% față de martor [3]. De asemenea, prin îndepărtarea lăstarilor cu flori înainte de înflorire s-a obținut un spor de alcaloizi în frunze de 36% [64].

Influența alelopată a unor specii asupra plantei a fost de asemenea urmărită. Cultivarea ei alături de *Artemisia vulgaris* a dus la o creștere în conținutul de alcaloizi cu circa 25%; o influență favorabilă au și speciile *Galega officinalis* și *Digitalis lanata*. În schimb, speciile *Sinapis alba, Melissa officinalis, Marrubium vulgare* influențează negativ acumularea alcaloizilor [87, 88].

Dintre factorii de nutriție, planta necesită mai ales N și K și mai puțin P și Ca; în fazele inițiale de creștere ea acumulează intens N și K, în faza de fructificare Ca, iar P în toată perioada de vegetație [83]. Azotul administrat fie ca îngrășămînt organic (asparagină, hexametilentetramină, putresceină, ornitină [35b, 89b]), fie mineral, sporește conținutul în alcaloizi [84, 90]. Azotul sub formă de sare de amoniu este mai puțin favorabil decît cel sub formă de azotat. Administrarea de N sub formă de NH_4NO_3, pe lîngă gunoi de grajd, P și K, mărește conținutul în alcaloizi cu 21,4—41,2%, iar sub formă de $(NH_4)_2SO_4$ numai cu 10,7—29,4% [65]. K și P au o influență pozitivă, dar numai în combinație cu N [91]. K sub formă de KCl este ceva mai favorabil decît K_2SO_4. Un adaos prea mare de K la un sol acid, chiar la suplimentare cu N, diminuează conținutul în alcaloizi [92]. Micșorarea ratiei de Ca/K adăugată soluției nutritive din culturile hidroponice reduce creșterea plantei, dar mărește conținutul ei în azot total și alcaloizi [93]. Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu adaos de îngrășămînt complet [84, 94—96]; se recomandă NPK în raportul 1 : 1,3 : 0,5 [97], sau $N \cdot P_2O_5 \cdot K_2O$ în raportul 1 : 0,8 : 1,6 [83]. Totuși, rezultatele pozitive nu sînt întotdeauna reproductibile [70]. S-a mai făcut observația că acumularea alcaloizilor este dezavantajată de doze mari de N, care favorizează acumularea proteinelor și a compușilor cu azot solubili, în detrimentul alcaloizilor [98].

Oligoelementele au un efect pozitiv asupra formării alcaloizilor. Plantele stropite cu soluții de săruri de Fe, Cu, B, Mn, Mo, Co, Li, Ni și Zn au avut un conținut mărit în alcaloizi [10, 11, 99]. Cele mai eficace oligoelemente, în ordine descrescîndă a efectului lor au fost următoarele: Cu, B, Mn, Mo, Zn [10, 100]. Mn mărește considerabil activitatea arginazei [11].

Acizii indol-3-acetic, indol-3-butiric și indol-3-propionic măresc conținutul în alcaloizi atît al frunzelor cît și al rădăcinilor [101]. Acidul 2,4-diclorfenoxiacetic (Dikormit) în soluție 0,20%, aplicat prin pulverizare în perioada înfloririi, mărește de asemenea acest conținut; o soluție mai concentrată are însă un efect contrar [48b]. Rezultat pozitiv s-a obținut și cu un extract de drojdie de bere [100].

Acidul giberelic a dat rezultate contradictorii; prin aplicarea unei singure doze de 100 μg pe frunze s-a obținut o creștere în alcaloizi cu 32% față de martor [102], alteori însă tratarea frunzelor cu acid giberelic a redus pînă la 50% creșterea și acumularea de alcaloizi [103—105]. Plantele obținute din semințe, tratate cu acid giberelic soluție 0,02%, au

avut la început un conținut mai mic în alcaloizi decît martorul, dar către sfîrșitul perioadei de vegetație unul mai mare [106, 107]. De asemenea, tratarea semințelor cu soluție 10 μg% acid giberelic, urmată de stropirea cu aceeași soluție a plantulelor cu 4—5 frunze, a dus la o sporire a alcaloizilor mai ales în perioada înfloririi [108]. Tratarea semințelor cu giberelină (GA_3) a avut un efect pozitiv asupra germinării lor și asupra producției de herba, fără să influențeze conținutul în alcaloizi (122].

Adaosul de apă grea, în proporție de 50—60%, la soluția nutritivă în culturi hidroponice, a provocat scăderea pronunțată a conținutului în alcaloizi la plantele care au supraviețuit tratamentului [109, 110].

Din 9 ierbicide experimentate, izopropilxantogenatul de sodiu și Dymida au fost cele mai eficace în combaterea buruienilor, fără a afecta conținutul în alcaloizi al plantelor [111].

Pentru *ameliorarea* speciei s-au aplicat diverse procedee. Prin selecție simplă s-au obținut populații cu conținut crescut în alcaloizi [112]. La varietatea tipică, cu flori violete, creșterea a fost de la 0,20%—0,30%, iar la varietatea cu flori galbene, pînă la 0,898% [3]. Prin selecție și consangvinizare s-a ajuns la o populație cu un conținut mediu de 0,50—0,60% alcaloizi în frunze [88].

Poliploidia artificială a fost în general eficientă, poliploizii avînd un conținut procentual de alcaloizi mai mare [113, 117]. Prin menținerea semințelor încolțite într-o soluție de 0,02% sau 1,6% colchicină timp de 3—4 zile, s-au obținut tetraploizi cu un conținut de alcaloizi sporit, în medie cu 66—93%, iar la o plantă chiar cu 153% [21, 112, 117]; alți autori n-au constatat însă un spor de alcaloizi în poliploizii realizați prin tratarea semințelor cu soluție 1,8% colchicină, ci numai în cazul tratării mugurilor cu un unguent cu 0,2% colchicină [114].

Prin mutații induse cu raze gama s-au obținut mutanți cu un conținut sporit în alcaloizi ceea ce sugerează posibilitatea ameliorării speciei prin această metodă [115]. Prin tratarea semințelor cu soluții de metilnitrozoguanidină sau etilenimină, mutageni chimici, s-a obținut o creștere semnificativă a înălțimii plantei, a numărului și mărimii frunzelor, cît și a conținutului ei în alcaloizi, care a variat, în cazul metilnitrozoguanidinei între 0,128 și 0,648%, iar în cazul etileniminei între 0,272 și 0,868%, față de numai 0,162—0,498% la populația martor [116].

Altoirea poate duce la o creștere apreciabilă în alcaloizi [75]. Astfel, prin altoirea plantei pe tutun s-a obținut un conținut de alcaloizi de 7 ori mai mare [3]. De asemenea, prin formarea unui trihibrid cu *A belladonna* × *A. lutea* × *A. baltica*, conținutul în alcaloizi a putut fi mărit de la 0,026% la 1% [114].

Bibliografie

1. M. LUCKNER et al., *Pharm. Zentralhalle*, **103**, 484 (1964); **108**, 104 (1969).
2. B. PATER, *Pharm. Zentralhalle*, **63**, 77 (1922); *Heil-u. Gewürzpflanzen*, **5**, 86 (1922); **13**, 72 (1930).
3. G. DELTCHEV, *Pharmazie*, **12**, 686 (1957); *Nature (Sofia)*, **6**, 81 (1957); *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, **12**, 73 (1959).
4. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei- und Gewürzpflanzenbaues", Deut. Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 289.

Scanned with OKEN Scanner

5. A. TREBS, *Pharm. Praxis. Beil. Pharmazie*, *8*, 189 (1965).
6. A. J. SIESTO, *Riv. Ital. Essenze Profumi*, **39**, 26 (1957).
7. H. SUMINOKURA et al., *Tokyo Yakka Daigatu Kenkya Nempo*, **11**, 81 (1961).
8. M. MIHAJLOV și J. TUCAKOV, *Grp. Akad. Nauka Umet. Glas Odeljenje Med. Nauka*, **20**, 19 (1967).
9. G. RÁCZ et al., *Herba Hung.*, **17**, 2, 43 (1978).
10. N. J. GRINKEVICH et al., *Farmatsiya*, **19**, 41 (1970); *Agrokhimiya*, *10*, 72 (1969); *11*, 117 (1977); *Biol. Nauk*, **14**, 88 (1971).
11. V. V. KOVALSKII et al., *Tr. Biogeokhim. Lab. Akad. Nauk. SSSR*, **13**, 144 (1974); *Rast. Resur.*, **7**, 503 (1971); „Biol. Rol. Mikroelem. Ikh Primen. Selsk, Khoz, Med.", Ed. by Paive, Ya, V.; Khailova, G. V., Nauka Moscow, 1974, p. 150.
12. O. DYTKOWSKA, *Acta Polon. Pharm.*, **21**, 493, 497 (1964).
13. B. KAMINSKI și O. DYTKOWSKA, *Acta Polon. Pharm.*, **21** 493 (1964).
14. B. A. ADAMCZYK et al.,*Dissert. Pharm. Pharmacol*, **17**, 122 (1965).
15. M. GATTY-KOSTYAL et al., *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **15**, 215 (1963).
16. E. COICIU et al., *Comun. Acad. R.P.R.*, **7**, 227 (1957); *Anal. ICAR, Ser. B.* **27** 97 (1959).
17. A. ROMEIKE, *Pharmazie*, **8**, 668, 729 (1953).
18. J. TUCAKOV și M. SOLDATOVIC, *Acta Pharm. Jugoslav.*, **9**, 135 (1959).
19. A. S. POTLOG, „Conținutul de alcaloizi la mătrăgună, ciumăfaie și măselariță, cultivate la Cluj", Tipog. universală, Iași, 1938.
20. S. M. CASAMADA, *Farmacognosia*, **13**, 357 (1953).
21. J. M. ROWSON, *J. Pharm. Pharmacol.*, **18**, 185 (1945).
22. A. KUHN și G. SCHÄFER, *Deut. Apoth. Ztg.*, **53**, 405, 424 (1938); *Pharm. Zentralhalle*, **80**, 151, 163 (1939).
23. R. EDER și Z. RUCKSTUHL., *Pharm. Acta Helv.* **18**, 605 (1943).
24. F. GSTIRNER și G. STEIN, *Pharmazie*, **7**, 362 (1952).
25. Z. KISGYÖRGY și C. CSEDÖ, *Rev. med. (Tg. Mureș)*, **11**, 58 (1965).
26. W. C. EVANS și M. U. PARTRIDGE, *J. Pharm. Pharmacol.*, **5**, 293 (1953).
27. J. M. PELT et al., *Ann. Pharm. Franc.*, **25**, 59, 101 (1967).
28. J. D. PHILLIPSON și S. S. HANDA, *J. Pharm. Pharmacol.*, **25**, (Suppl.), **116** (1973); *Phytochemistry*, **14**, 999 (1975); **15**, 605 (1976).
29. M. TUROWSKA, et al., *Herba Polon.*, **18**, 242 (1972).
30. J. REICHELT, *Pharmazie*, **9**, 968 (1954).
31. N. OSWALD și H. FLÜEK, *Sci. Pharm.*, **32**, 136 (1964).
32. H. KING și L. L. WARE, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 331.
33. A. GORIS și A. LARSONNEAU, *Bul. Soc. Pharm.*, **28**, 499 (1921).
34. T. POTJEWIJD, *Pharm. J.*, **132**, 388 (1934).
35. B. T. CROMWELL, *Biochem. J.*, **31**, 551 (1937); **37**, 722 (1943).
36. J. M. DANZE et al., *J. Pharm. Belg.*, **23**, 3 (1968); **24**, 22 (1969).
37. H. KIMURA et al., *Kanazawa Daigakü Yakugakubu Kenkya Nempo*, **11**, 37 (1961).
38. R. PARIS și H. MOYSE, *Ann. Pharm. Franc.*, **14**, 467 (1956).
39. H. JANECKE și W. HENIG, *Pharm. Zentralhalle*, **98**, 487 (1959).
40. A. FELIP et al., *An. Edafol. Agrobiol.*, **32**, 949 (1973).
41. P. C. DECOCK et al., *Biochem. J.*, **43**, 626 (1948); *Pharmazie*, **9**, 670 (1954).
42. P. H. LIST și S. HANAFI, *Arch. Pharm.*, **298**, 107 (1965).
43. D. SONANINI și E. STEINEGGER, *Pharm. Acta Helv.*, **41**, 670 (1966).
44. E. STEINEGGER et al., *Pharm. Acta Helv.*, **38**, 119 (1963); **39**, 450 (1964).
45. E. STEINEGGER și D. SONANINI, *Deut. Apoth. Ztg.*, **105**, 1685 (1965).
46. C. H. W. MOORE, *J. Chem. Soc.*, **1911**, 1043.
47. L. REPPEL, *Pharmazie*, **9**, 286 (1954).
48. J. VARADI, *Gyogyszerészet*, a. **3**, 251 (1959); b. **8**, 181 (1964).
49. K. HERRMANN, *Arch. Pharm.*, **292**, 325 (1959).
50. U. WRZECIONO, *Roczn. Chem.*, **39**, 1915 (1965).
51. P. S. PIHA et al., *Ann. Acad. Sci Fennicae*, Ser. AV, nr. 99 (1962).
52. E. COICIU și G. RACZ, „Plante medicinale și aromatice", Edit. Academiei, București, 1962, p. 130.
53. N. PERENKO, „Kultura Belladonni", Vilar, Moskva, 1946.
54. J. B. HARBORNE, *Phytochemistry*, **2**, 85 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

104. V. N. KRYANIN, *Biol. Nauki*, **16**, 78 (1973).
105. G. M. SMITH şi L. A. SCIUCHETTI, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **48**, 63 (1959).
106. A. Z. SCOTT şi L. A. SCIUCHETTI, *Lloydia*, **24**, 211 (1961).
107. Z. R. KUSKOVA, *Fiziol. Rast.*, **12**, 631 (1965).
108. F. REDA şi S. A. BAKER, *J. Pharm. Sci.*, 61, 1970 (1972).
109. F. A. CRANE et al., *Lloydia*, **33**, 11 (1970).
110. R. A. UPHAUS et al., *J. Pharm. Sci.*, **54**, 202 (1965).
111. K. DOBREV et al., *God Nauchnvizsled. Inst. Khim Prom.*, **11**, 175 (1972).
112. E. R. SCHICK şi R. P. REIMANN, *Züchter*, **27**, 7 (1957).
113. E. STEINEGGER, *Umschau*, **55**, 104 (1955).
114. E. A. YOLDI, *Farmacognosia (Madrid)*, **18**, 295 (1958).
115. B. L. KAUL şi B. L. BRADU, *Planta Med.*, **20**, 205 (1971).
116. B. L. KAUL şi D. K. CHOUDHARY, *Planta Med.*, **27**, 337 (1975).
117. W. BORATINSKA şi T. MICHALSKI, *Herba Polon.*, **12**, 208 (1966).
118. T. CZABAJSKI şi L. GOLCZ, *Herba Polon.*, **12**, 130 (1966).
119. V. S. DOLYA et al., *Khim. Prir. Soedin*, **9**, 15 (1973).
120. C. S. GOMAA şi D. W. BISHAY, *Egypt. J. Pharm. Sci.*, **17**, 63 (1976).
121. N. SAKSON, *Planta Med.*, **36**, 247 (1979); *Herba Hung.*, **18**, 3, 253 (1979).
122. K. SUCHORSKA şi A. RUMINSKA, *Planta Med.*, **36**, 244 (1979); *Herba Hung.*, **18**, 3, 221 (1979).

Scanned with OKEN Scanner

CARUM CARVI L.

Cu toate că se găseşte răspîndită în toată flora spontană eurasiatică, specia *Carum carvi* L. *(Umbelliferae = Apiaceae)* este de multă vreme cultivată în Europa centrală şi septentrională, inclusiv la noi în ţară.

Se recoltează fructele coapte, *Fructus Carvi,* care sînt larg utilizate în industria alimentară drept condiment, în industria băuturilor ca aromatizant, iar în medicină ca stomahice şi carminative. Prin antrenarea lor cu vapori de apă se obţine uleiul eteric cu proprietăţi spasmolitice, carminative şi aromatizante.

La noi, atît planta care se găseşte frecvent prin fînefele umede din regiunea de cîmpie pînă în cea subalpină, cît şi fructele, sînt cunoscute sub numele de chimen sau chimion.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Fructele

Substanţe anorganice. Cenuşa totală a fructelor uscate variază în funcţie de proveniență între 5 şi 8% [1, 2, 3], iar cea insolubilă în acid clorhidric diluat, între 0,60 şi 1,50% [1]. Conţinutul fructelor în diferite elemente se situează la următoarele valori: 0,01% Pb, 0,0058% Cu, 0,011% Zn, 0,044% Fe [4]. Se mai semnalează Ni, Co, Cr, Ca, Mg, K, Na, V, Ce, Mo şi Ti [59].

Compuşi organici. Fructele sînt bogate în ulei eteric, a cărui cantitate variază după proveniență între 2,73 şi 6,50% [2, 3, 6]. În România, fructele provenite din flora spontană au un conţinut de circa 3,80% ulei eteric [7], iar cele din cultură, 4,10—5,88% [1].

Componenţa uleiului eteric variază de asemenea în funcţie de proveniență, factori de climă şi sol, modul de recoltare şi uneori de modul de obţinere, determinînd calitatea, gustul şi mirosul specific al acestuia [9].

Componentul principal al uleiului eteric este (+)-carvona, care variază, după proveniență, între 50—60% [1, 2, 9], putînd ajunge pînă la 70% [7, 10, 50]. Al doilea component principal este (+)-limonenul, care reprezintă circa 40% [9].

Pe lîngă limonen şi carvonă, uleiul eteric mai conţine numeroşi alţi componenţi în cantitate totală de 1—2%. S-au semnalat, în diferite uleiuri eterice, hidrocarburi terpenice ca α- şi β-pinen [9, 16, 18, 53], α- şi γ-terpinen [14, 19, 53], terpinolen, *p*-cimen [18, 53], sabinen, Δ^3-caren [14, 53], α- şi β-felandren, α-tujen [9, 14, 53], mircen [9, 18,

Scanned with OKEN Scanner

53], β-fenchen, camfen [53], β-cariofilen, γ-cadinen [14]; alcooli, ca *trans-* și *cis*-carveol [9, 14, 16, 18, 20, 53], dihidrocarveol [2, 9, 16, 19, 51, 53], neodihidrocarveol, (—)-izodihidrocarveol [9, 16, 19, 53], neoizodihidrocarveol [9, 19, 53], alcool perilic [2, 9, 16, 19, 51], linalool [2, 9, 21], *p*-menten-4-ol, 8-*p*-menten-1-ol, 8-*p*-menten-2-ol [18], metanol [6], (+)-dihidropinol [19, 51]; aldehide și cetone ca *p*-mentadien-1,4-al-(7) [52], aldehidă acetică, furfural [6], (—)-dihidrocarvonă [2, 16, 18, 23, 51, 53], izodihidrocarvonă, carvenonă [9], precum și carvacrol [9, 16, 19, 24] și acid petroselinic [24].

Unii dintre acești componenți nu se găsesc în uleiul eteric genuin ci sînt artefacte, care apar în urma transformării unora dintre componenții genuini în timpul extragerii, separării și conservării uleiului eteric. Astfel de artefacte sînt carvacrolul, carvenona și alcoolul perilic [9, 16].

Conținutul fructelor în ulei eteric variază în timpul dezvoltării și maturizării lor. Conținutul maxim se găsește în fructele verzi, în așa-zisa „fază de lapte". Pe măsură ce fructele se maturizează, cantitatea de ulei eteric scade [6, 11]; scad și indicii de aciditate, de esterificare și de saponificare [11]. În decursul maturării fructelor variază de asemenea conținutul uleiului eteric în carvonă și limonen. Urmărindu-se prin experiențe cu atomi marcați variația acestora în decursul formării și maturizării florilor și fructelor, s-a constatat că în flori și fructele imature componentul principal este limonenul; în fazele următoare limonenul scade, în schimb se acumulează carvona [6, 9, 10, 14]. După unii autori limonenul ar fi precursorul biogenetic direct al carvonei, în care se transformă prin oxidare [12, 13, 17]. Prin aceleași experiențe cu atomi marcați s-a putut demonstra însă că în biosinteza carvonei limonenul nu intervine direct, ci ambele substanțe se biosintetizează dintr-un precursor comun [14, 15].

Pe lîngă uleiul eteric, fructele mai conțin 15—18% ulei gras [2, 7], format din gliceride ale acizilor $C_{12:0}$ 0,14%, $C_{14:0}$ 0,27%, $C_{16:0}$ 4,36%, $C_{16:1}$ 0,48%, $C_{18:0}$ 1,03%, $C_{18:1}$ 31,98%, $C_{18:2}$ 29,07%, $C_{18:3}$ 0,48%, $C_{20:0}$ 0,3% și acid petroselinic 31,89% [54]. Nesaponificabilul fracțiunii lipidice conține și un sterol neprecizat [25].

Glucidele reprezintă 20—25%. În endosperm se găsesc poliglucide de rezervă în constituția cărora manoza intră cu peste 90%, putînd fi considerați ca fiind manani [55].

Fructele conțin 18,94—25% proteine [1, 2, 7], respectiv 3,03—3,38% N [1]. Din fracțiunea proteinică a fructelor proaspete a fost izolată o fitohemaglutinină, cu caracter de globulină, care aglutinează celulele din sîngele uman, dar nu și cele din sînge de ovine și bovine, putînd fi utilizată ca test de diferențiere a sîngelui uman în scop medico-legal [26]. Tot din fracțiunea proteinică s-a separat o proteină cu masă moleculară 30 000 și punct izoelectric la pH 4,2, formată din 16 aminoacizi, conținînd și un rest de acid cafeic legat direct la lanțul peptidic [27, 49]. Sînt prezente și cantități mici de aminoacizi liberi [47], printre care un sulfoxid de metionină [28].

Au fost găsite în fructe o serie de cumarine ca umbeliferona, scopoletina și herniarina [25].

Scanned with OKEN Scanner

Herba. Atît herba cît şi plantulele uscate conţin următoarele cantităţi de substanţe minerale. 4% K, 3—4% N, 0,5—0,7% P, 0,4—0,5% Ca şi 0,002—0,04% Na [5]. Herba conţine şi ulei eteric [33].

Rădăcina. Se menţionează o fracţiune lipidică, formată din gliceride ale unor acizi saturaţi şi nesaturaţi, poliene (fitofluene) [29], acetilenele falcarinolonă şi falcarindionă [8], β-sitosterol şi cumarinele umbeliferonă şi scopoletină [29].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Căldura şi lumina solară în timpul înfloritului favorizează, atît în primul cît şi în al doilea an de vegetaţie, producţia de fructe şi conţinutul lor în ulei eteric [30—32]. Temperatura joasă nu dăunează plantei; ea rezistă bine la geruri mari, putînd fi cultivată pînă în Peninsula Scandinavă [31]. Altitudinea influenţează numai puţin acumularea uleiului eteric; în experienţe comparative de culturi între 1 000 şi 3 000 m altitudine s-a înregistrat un conţinut maxim la fructele recoltate la 1 240 m [22].

Planta cere multă umiditate [31]. Experienţe făcute în vase cu pămînt podzolic au demonstrat că acumularea maximă în ulei eteric se obţine cînd umiditatea solului reprezintă 60% din capacitatea lui de încorporare a apei. O umiditate mai mare sau mai mică duce la scăderea conţinutului în ulei eteric [34]. Dealtfel, clima umedă, maritimă, cît şi natura solului din Olanda şi Peninsula Scandinavă fac ca în aceste regiuni să se obţină fructele cele mai bogate în ulei eteric. Cele produse în condiţiile de climă uscată din Maroc, Iran, India sînt de calitate mai inferioară [6].

Irigarea culturilor are influenţă favorabilă. În primul an de vegetaţie conţinutul în ulei eteric în herba este mai mare la plantele neirigate, în schimb în al doilea an el este mai mare la plantele irigate. Irigarea poate duce la o creştere a producţiei de herba pînă la 40% [33]. Umiditatea solului determină totodată sporirea conţinutului plantei în K, N, P, Ca şi Na [5].

Îngrăşămintele influenţează numai puţin acumularea uleiului eteric; cele cu azot şi fosfor sporesc producţia de fructe, dar conţinutul în ulei eteric rămîne în general neschimbat [35], iar cele fosfatice şi potasice par să aibă chiar o influenţă negativă asupra acumulării uleiului eteric [11, 36, 37]. Dozele mari de azot dau sporuri de producţie dar micşorează totodată conţinutul în ulei eteric [38]. Nici calciul nu influenţează favorabil conţinutul în ulei eteric, deşi favorizează producţia de masă verde [39]. Se semnalează totuşi şi rezultate pozitive cu îngrăşăminte minerale, atît la producţia de fructe cît şi la producţia de ulei eteric. Astfel, s-a raportat un conţinut mărit în ulei eteric prin fertilizare cu azotat de amoniu [11]. Între producţia de fructe şi conţinutul în ulei eteric nu s-a putut stabili vreo corelaţie. Acumularea uleiului eteric este de asemenea independentă de conţinutul solului în N, P sau K [40].

Stropirea plantelor cu dimetilhidrazida acidului succinic sau clorcolinclorid măreşte numărul de umbele pe plantă şi totodată conţinu-

Scanned with OKEN Scanner

tul fructelor în ulei eteric, ulei gras și glucide, fără să afecteze conținutul total de proteine [41, 56].

Dintre ierbicide Propazinul și Prometrinul au dat rezultatele cele mai bune, avînd totodată acțiune stimulatoare asupra creșterii și dezvoltării plantei; conținutul fructelor în ulei eteric, precum și cel al plantei în P și Ca au rămas neafectate, dar a sporit conținutul plantei în N [42].

Chimenul fiind o plantă bienală care produce fructe numai în anul al doilea, se practică, în primul an de vegetație, cultura mixtă cu alte specii cum ar fi muștarul, rapița, mazărea, macul, care pot da efecte alelopate; în experiențele făcute în acest sens nu s-a observat o scădere a conținutului în ulei eteric al fructelor de chimen [43].

Plantele stropite cu o soluție 0,075% dimetoat conțin reziduu persistent de insecticid, îndeosebi după stropiri repetate [48].

Ameliorarea. După unii autori, planta ar pierde din conținutul în ulei eteric în urma introducerii din flora spontană în cultură [44]. După alții, însă, planta cultivată este calitativ superioară, formează fructe mai mari și mai bogate în ulei eteric [31].

Primele lucrări de ameliorare au fost începute încă în anul 1911 în Olanda, unde s-au obținut și soiurile cele mai valoroase, cu 4—6% ulei eteric în fructe [31]. Selecția individuală sau în masă este eficientă pentru obținerea de populații îmbogățite în ulei eteric [57]. Prin stropirea plantelor diploide sau prin tratarea semințelor germinate cu soluție 0,2% colchicină s-au obținut 70% tetraploizi, 10% hexaploizi, 2% octaploizi și 12% forme mixte. Tetraploizii s-au deosebit de formele normale nu numai prin mărimea tulpinii, a frunzelor și fructelor, ci și prin compoziția chimică; conținutul fructelor în ulei eteric a fost cu 82% mai mare decît al fructelor normale, iar cel al uleiului eteric în carvonă a crescut la 53,87% față de 51,83% cît avea uleiul eteric al plantelor diploide. De remarcat că și durata vieții plantei s-a extins la 4 ani [45, 46].

Prin tratarea fructelor înainte de semănat cu unele substanțe mutagene (etilmetansulfonat, dimetilsulfat, dietilsulfat) în diverse concentrații, s-au obținut și modificări pozitive în conținutul de ulei eteric și al acestuia în carvonă, fără să se constate vreo relație între cele două valori [58].

Bibliografie

1. V. CALCANDI et al., *Farmacia*, **8**, 429 (1960); *Pharmazie*, **16**, 331 (1961).
2. H. KAROW, *Riechst. Aromen, Körperpflegem.*, **19**, 60, 65 (1969).
3. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, **8**, 189 (1965).
4. O. DYTKOWSKA, *Acta Polon. Pharm.*, **21**, 497 (1964).
5. A. RUMINSKA și B. OSINSKA, *Herba Polon.*, **16**, 268 (1970).
6. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VI, 1961. p. 393.
7. E. KOPP, *Pharm. Zentralhalle*, **68**, 212 (1927); **70**, 50 (1929); *Heil-u. Gewürzpfl.*, **11**, 24 (1929).
8. F. BOHLMANN et al., *Chem. Ber.*, **94**, 958 (1961).
9. F. ȘUTEU, Teză, Univ. Cluj-Napoca, 1976.
10. T. J. BETTS, *J. Pharm. Pharmacol.*, **17**, (Suppl.) 41 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

11. D. RAZINSKAITE, *Letuvos TSR Mokslu Akad. Darbai, Ser. C, 1,* 85 (1965).
12. W. SANDERMANN, *J. Prakt. Chem.*, **151,** 160 (1938).
13. A. J. BIRCH, „Chemical Plant Taxonomy", ed. T. Swain, Academic Press, London, 1963.
14. M. V. SCHANTZ şi B. S. EK, *Sci. Pharm.*, **39,** 82 (1971).
15. M. V. SCHANTZ şi A. HUHTIKANGAS, *Phytochemistry*, **10,** 1787 (1971).
16. H. ROTHBÄCHER şi F. ŞUTEU, *Farmacia*, **18,** 553 (1970); *Pharmazie*, **27,** 337 (1972); *Planta Med.*, **26,** 283 (1974); **28,** 112 (1975); *Chem. Ztg.*, **102,** 260 (1978); *Parf. Kosmet.*, 56, 258 (1978).
17. W. SANDERMANN şi K. BRUNS, *Planta Med.*, **13,** 364 (1965).
18. Y. YIN et al., *J. Food Sci.*, **35,** 531 (1970).
19. H. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, **83,** 193 (1950); **88,** 455 (1955).
20. F. ŞUTEU şi H. ROTHBÄCHER, *Farmacia*, **21,** 409 (1973).
21. E. N. LUYENDIJK, Teză, Leiden, 1956.
22. H. FLÜCK, *J. Pharm. Pharmacol.*, **7,** 361 (1955).
23. M. V. SCHANTZ, *Sci. Pharm.*, **39,** 82 (1971).
24. R. PREUSS, *Deut. Apoth. Ztg.*, **104,** 1797 (1964).
25. T. KARTNIG şi G. SCHOLZ, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **71,** 276 (1969).
26. S. MACKERLE, *Acta Univ. Palacki, Olomuc, Fac. Med.*, **38,** 199 (1965).
27. C. H. BRIESKORN şi A. MOSANDL, *Tetrahedron Lett.*, **1970,** 109.
28. L. PEYRON, *Bull. Soc. Franc. Physiol. Végétale*, **7,** 46 (1961).
29. T. KARTNIG şi H. MOECKEL, *Sci. Pharm.*, **41,** 102 (1973).
30. T. I. LESCIUK, „Agrotehnika Osnovnîh Efirno Maslicinîh Kultur", Selhozghiz, Moskva, 1948.
31. E. COICIU şi G. RÁCZ, „Plante medicinale şi aromatice", Edit. Academiei, Bucureşti, 1962, p. 174.
32. J. BOCHENSKA şi J. KOZLOWSKI, *Herba Polon.*, **15,** 251 (1969).
33. M. PENKA et al., *Acta Fac. Pharm., Bratislava*, **5,** 17 (1961).
34. A. RUMINSKA şi T. MOSIEJ, *Herba Polon.*, **16,** 255 (1970).
35. A. S. POTLOG, *Heil-u. Gewürzpfl.*, **18,** 1 (1938); *Viaţa agricolă*, **32,** 9 (1941).
36. D. N. BEKETOVSKI, „Vedenie v Izucenie Lekarstvenîh i Aromaticeskih Rastenii", Selhozghiz, Moskva, 1937.
37. O. DAFFERT şi R. SCHOLZ, *Heil-u. Gewürzpfl.*, **10,** 146 (1927).
38. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei-u. Gewürzpflanzenbaues", Deut. Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 328.
39. A. RUMINSKA şi Z. KACZOR, „Zesz. Nauk. SGGW", Warszawa, 1963.
40. T. CZABAJSKI et al., *Biul. Inst. Rosl. Leczn.*, **6,** 91 (1960).
41. E. N. ABOU-ZIED, *Biol. Plant. (Praha)*, **16,** 123 (1974).
42. A. RUMINSKA, *Herba Hung.*, **4,** *2,* 39 (1965).
43. F. EISENHUTH, *Wiss. Z. Karl-Marx, Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **12,** 393 (1963).
44. J. BITTERA, *Ind. Parfum. Cosmet.*, **12,** 395 (1957).
45. F. W. KUDRZYCKA-BIELOSZABSKA şi T. ZDERKIEWICZ, *Acta Polon. Pharm.*, **21,** 135 (1964).
46. T. ZDERKIEWICZ, *Ann. Univ. Liublin*, Sect. D, **17,** 421 (1962).
47. F. TOQHROL şi H. DANESHPEJOUH, *Bull. Fac. Sci. Teheran Univ.*, 6, 40 (1974).
48. H. BEITZ et al., *Pharmazie*, **27,** 265 (1972).
49. C. H. BRIESKORN et al., *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **148,** 83 (1972).
50. H. ROTHBÄCHER et al., *Farmacia*, **22,** 29 (1974).
51. T. K. RAZDAN şi G. L. KOUL, *Indian Perfumer*, **17,** pt. II, 56 (1973).
52. P. T. VARO şi D. E. HEINZ, *J. Agric. Food Chem.*, **18,** 239 (1970).
53. A. SALVESON şi A. BAERHEIM-SVENDSEN, *Planta Med.*, **30,** 93 (1976); *Sci. Pharm.*, **46,** 93 (1978).
54. I. V. KELKAR, *Bombay Technol.*, **21,** 103 (1971).
55. H. HOPF şi O. KANDLER, *Phytochemistry*, **16,** 1715 (1977).
56. H. M. EL-LABBAM şi E. N. ABOU-ZIED, *Ann. Agric. Sci.*, **20,** 187 (1975).
57. A. S. EL-BALLAL, *Acta Horticulturae*, **73,** 59 (1977); *Herba Hung.*, **18,** *3,* 155 (1979).
58. F. FLORIA et al., *Trav. Stat. Stejarul, Ecol. Terr. Génet.*, **1976—1977,** 79.
59. M. R. PATEL et al., *J. Inst. Chem. (India)* **51,** 236 (1979).

Scanned with OKEN Scanner

CASSIA ANGUSTIFOLIA Vahl. și CASSIA ACUTIFOLIA Del.

Dintre numeroasele specii ale genului *Cassia*, care conțin derivați antracenici cu acțiune purgativă, numai speciile *Cassia angustifolia* Vahl. și *Cassia acutifolia* Del. (*Cassia senna* L.) (*Leguminosae* = *Fabaceae*) sînt cultivate pentru obținerea drogurilor medicinale oficinale *Folium Sennae* și *Fructus Sennae*.

Ambele specii sînt subarbuști care cresc în regiuni predeșertice din Africa și Asia. *C. angustifolia* este originară din Peninsula Arabică și este cultivată în sudul Indiei de unde provine cea mai mare parte a drogului comercial. *C. acutifolia*, originară din Africa (Sudan), se cultivă mai ales în Sudan și Egiptul de Sus și se exportă prin Alexandria. Se cunosc mai multe varietăți ale celor două specii, care diferă prin forma, mărimea și pilozitatea frunzelor și a fructelor.

Se recoltează foliolele frunzelor paripenat compuse, cunoscute ca drog sub numele de sena, și fructele (păstăi, impropriu denumite folicule), înainte de completa maturizare. Ambele droguri se utilizează sub formă de pulbere sau infuzie, mai rar extracte, pentru acțiunea lor laxativ-purgativă. Drogurile servesc și la extragerea derivaților antrachinonici, principalii componenți activi, care se întrebuințează și ca substanțe izolate cu aceeași indicație.

Drogurile oficinale se substituie sau se falsifică cu foliole și fructe ale altor specii de *Cassia* din flora spontană, cum sînt *C. alata* L., *C. setigera* DC., *C. obovata* Coll., etc., care conțin de asemenea derivați antrachinonici dar în cantitate mică, precum și ale speciei *C. auriculata* L. lipsită complet de aceste principii active.

COMPOZIȚIA CHIMICA

Compoziția chimică a celor două specii este similară [3].

Foliolele

Substanțe anorganice. Foliolele uscate conțin 5,56—14,3% cenușă [1, 2, 3, 4] în care predomină Ca, K și Mg [2] și care conține 0,322 mg% B [5].

Compuși organici. Componenții biologic activi sînt derivați antrachinonici. Cantitatea lor variază la ambele specii în limite largi (0,85—4,23% foliole uscate) [3, 10, 32*b*]. Conținutul mediu al drogurilor, prevăzut și de farmacopei, se situează între 2 și 3% [3]. Derivații antrachinonici sînt prezenți în plantă atît sub formă redusă (antranoli, an-

Scanned with OKEN Scanner

trone, diantrone) cît și sub formă oxidată (antrachinone), liberi, dar mai ales glicozidați.

Derivații antrachinonici liberi se găsesc în cantitate foarte mică (0,05—0,10%). Ei cuprind reină, aloe-emodină, identificate încă de la începutul cercetărilor fitochimice [1] și confirmate ulterior [17, 19, 22, 23], crisofanol și emodină [13, 17, 19, 22—24]. Fisciona, semnalată de unii autori [25], n-a putut fi confirmată de alții [22, 24]; se pare că ea se formează în primele stadii de dezvoltare ale plantei (cotiledoane), dar dispare odată cu apariția emodinei [22]. În afară de antrachinone libere, foliolele proaspete conțin și antrone libere, în cantități foarte mici, decelabile numai cu metode speciale [12], care apar sub formă monomeră sau dimeră, cum este senidina A [23].

Glicozidele cele mai importante și preponderente sînt senozidele A și B [7, 8, 43]. Ele au ca agliconi senidina A și respectiv senidina B, două direinantrone stereoizomere, prima fiind dextrogiră, iar a doua optic inactivă [9] (vol. II, p. 1276). În senozide, senidinele sînt legate cu două molecule de glucoză. Se consideră că senozidele sînt produși de hidroliză a unor glucosenozide primare [18, 16]. Senozidele se găsesc în drog în cantitate de 2—2,5% [26, 27].

În afară de senozidele A și B, foliolele mai conțin cantități mici de alte glicozide antrachinonice, ca senozidele C și D, care sînt glucozide ale unei heterodiantrone formată din reinantronă și aloeemodinantronă [11, 15, 20—22], o glucozidă a reidinei A, care este heterodiantronă, formată din reinantronă și emodinantronă [11, 13, 22], o glucozidă a palmidinei A, care este heterodiantronă formată din emodinantronă și aloeemodinantronă [22], glucozida α-aloeemodindiantronei și glucozida β-aloeemodindiantronei [12, 22].

Dintre glicozidele simple ale unor derivați antrachinonici reduși s-a izolat 8-glucozida reinantronei [16, 22], iar dintre cele antrachinonice 8-monoglucozida reinei [1, 6, 16, 22, 23, 32*a*], 8-diglucozida reinei [16], 8-monoglucozida aloeemodinei [1, 6, 14a, 16, 22, 32a], precum și monoglucozide ale crisofanolului și emodinei [22].

Spectrul derivaților antrachinonici pare să fie identic în toate părțile plantei. Ei sînt localizați în celulele floemului, în endoderm, în parenchimul cortical și în zona perimedulară [36].

Alți componenți ai foliolelor au fost puțin cercetați. Încă de la primele studii fitochimice s-au identificat și izolat flavone și anume izoramnetină și camferol, libere și glicozidate [1, 3, 45]. Foliolele mai conțin taninuri [3], glucide simple, ca glucoză (0,8%), fructoză (0,8%), zaharoză (1,6%) [12], precum și pinitol (8%) [2, 12, 28]. Mucilagiile (7—10%) [2, 3, 12] sînt constituite din arabinoză (24,5%), galactoză (28,9%), ramnoză (25,0%) și acid galacturonic (21,6%) [12], precum și substanțe cu acțiune antibacteriană [29].

Fructele

Substanțe anorganice. Fructele sînt mai sărace ca foliolele în substanțe anorganice. Ele conțin numai 4—6% cenușe [2, 3, 30].

Scanned with OKEN Scanner

Compuși organici. În general se consideră că fructele au o compoziție chimică similară cu a foliolelor. Conținutul drogului în derivați antrachinonici variază între 1,22 și 4,34% [3, 31, 32b], în medie 2,5% [3].

După unii autori [6], fructele ar fi lipsite de antrachinone libere, după alții însă, ele conțin fiscionă [24, 25]. Spre deosebire de foliole, fructele n-ar conține antrone libere [12].

Dintre glicozidele antrachinonice, pe lîngă senozidele A și B și glucosenozidele primare [9], s-au mai izolat: 8-glucozida reinantronei [16], glucozida senidinei C [11], 8-monoglucozida reinei [6, 11, 16, 19, 33], diglucozida reinei [16], 8-monoglucozida aloeemodinei [6, 16, 19], o glucozidă a crisofanolului și urme de glucozidă a emodinei [33]. Glucozida aloeemodinei se găsește în fructe în cantitate mai mică decît în foliole; se consideră că ea potențează acțiunea purgativă a senozidelor, dar numai dacă depășește 12—15% din conținutul total; așa se explică de ce fructele sînt mai puțin active ca foliolele deși au același conținut total de derivați antracenici [3, 34].

Fructele, ca și foliolele, conțin și flavone; se semnalează prezența camferolului [45]. În flori au fost găsiți aminoacizi liberi și derivați fenolici [40]. În semințe aminoacizii variază cu proveniența [44].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Semințele nu conțin antrachinone dar imediat după germinare apare crisofanolul, apoi fisciona, aloeemodina și reina. Emodina se formează în detrimentul fiscionei care dispare [14b, 22]; urmează transformarea lor în glicozide. Conținutul frunzelor în derivați antrachinonici crește gradat în timpul dezvoltării plantei și atinge un maxim în timpul înfloririi, după care începe să scadă pe măsură ce se dezvoltă și se maturează fructele [17, 42]. Dacă însă se ia în considerare conținutul în derivați antrachinonici al unei singure frunze, acesta scade pe măsură ce cresc suprafața și vîrsta ei [37, 38]. Repartizarea derivaților antrachinonici în părțile verzi ale plantei este inegală. Cel mai bogat este limbul foliolelor (1,48%), urmează pețiolul (1,33%), apoi tulpina (0,67%). În fructe derivații antrachinonici sporesc cu dezvoltarea lor, dar atunci cînd semințele încep să se matureze și să se separe ușor de pericarp, ei scad [14b, 37, 38] și anume glicozidele aloeemodinei, apoi cele ale reinei [14b].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Producția de foliole și senozide este influențată de momentul și numărul recoltărilor; ea este maximă dacă recoltarea se face la 90 de zile de la data plantării și este urmată de alte două recoltări la intervale de cîte 20 de zile [46].

Prin aplicarea ierbicidelor Simazin, Atrazin și DNOC după semănat s-a obținut nu numai un efect ierbicidal remarcabil, dar și o creștere a producției de frunze și semințe, cît și o creștere a conținutului frunzelor în antrachinone [39].

Specia *C. angustifolia* a reacţionat pozitiv la tratarea cu următoarele substanţe de creştere: dimetilhidrazida acidului succinic (B9), clorcolinclorid (CCC), acid 2-cloretilfosforic (Ethrel), hidrazida maleică şi kinetină; s-a obţinut creşterea producţiei de senozide prin mărirea cantităţii procentuale sau în urma sporirii producţiei de frunze. Tratarea plantelor cu acid 3-indolilacetic, acid giberelic sau Phosphon D a rămas fără efect [41, 42].

Frunzele afectate de boala numită pătarea frunzelor, pierd din conţinutul lor în senozide; pierderea poate atinge peste 60% din conţinutul frunzelor sănătoase [47].

Bibliografie

1. F. TUTIN, *J. Chem. Soc.*, **103**, 2006 (1913).
2. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1929, p. 505.
3. M. LUCKNER et al., *Pharmazie*, **22**, 379, 384 (1967).
4. L. W. WINKLER, *Pharm. Zentralhalle*, **73**, 614 (1932).
5. H. KATAOKA, *Ann. Rept. Tohoku Coll. Pharm.*, **3**, 17 (1956).
6. A. S. ROMANOVA et al., *Rast. Resur.*, **4**, 342 (1968); *Lek. Rast.*, **15**, 524 (1969).
7. A. STOLL et al., *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1892 (1949); **33**, 313 (1950).
8. W. STRAUB şi H. GEBHARDT, *Arch. Exp. Path. Pharm.*, **181**, 399 (1936).
9. B. BECKER, *Planta Med.*, **7**, 390 (1959).
10. D. R. LOHAR et al., *Curr. Sci.*, **44**, 67 (1975).
11. J. LEMLI, *Pharm. Tijdschr. Belg.*, 39, 67 (1962); **42**, 153 (1965); *Herba Hung.*, **5**, *2—3*, 198 (1966).
12. J. LEMLI şi J. CUVEELE, *Pharm. Acta Helv.*, **40**, 667 (1965); **42**, 37 (1967); *Plant. Med. Phytothér.*, **6**, 271 (1972); **10**, 175 (1976); *Phytochemistry*, **14**, 1397 (1975).
13. J. LEMLI et al., *Pharm. Weekbl.*, 99, 589 (1964).
14. J. W. FAIRBAIRN şi A. B. SHRESTHA, a. *J. Pharm. Pharmacol.* **18**, 467 (1966); b. *Phytochemistry*, **6**, 1203 (1967).
15. K. TSUKIDA, *Planta Med.*, **5**, 97 (1957).
16. J. K. CRELLIN et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **13**, 639 (1961).
17. A. H. SABER et al., *Bull. Fac. Pharm. Cairo*, **1**, 7 (1961—1962); *Lloydia*, **25**, 238 (1962).
18. J. W. FAIRBAIRN et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **10** (Suppl.) 186T (1958).
19. N. D. SEMAKINA et al., *Sb. Nauk. Rab. Vses. Issled. Inst. Sek. Rast.*, *1*, 185 (1970).
20. W. SCHMID şi E. ANGLIKER, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 1911 (1965).
21. M. S. KHAFAGY et al., *Planta Med.*, **21**, 304 (1972).
22. H. FRIEDRICH şi S. BAIER, *Planta Med.*, **23**, 74 (1973).
23. B. BORKOWSKI et al., *Planta Med.*, **9**, 251 (1961).
24. R. P. LABADIE şi A. BAERHEIM-SVENDSEN, *Pharm. Weekbl.*, **102**, 169 (1967).
25. N. D. GYANCHANDANI et al., *J. Pharmac. Sci.*, **58**, 197 (1969).
26. H. AUTERHOFF şi W. MAISS, *Arch. Pharm.*, **292**, 121 (1959).
27. M. HENNENBERG, *Biul. Inst. Rosl. Leczn.*, **5**, 1 (1959).
28. MAQUENNE, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 24, 193 (1891).
29. L. I. ROSENFELD şi R. L. CHAZANOWITSCH, *Apotechn. Delo*, **7**, 22 (1958).
30. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, *8*, 189 (1965).
31. J. W. FAIRBAIRN şi J. MICHELS, J. *Pharm. Pharmacol.*, **2**, 813 (1950).
32. A. S. ROMANOVA şi A. I. BANKOWSKII, a. *Khim. Prir. Soedin.*, **2**, 143 (1966); b. *Rast. Resur.*, **2**, 354 (1966).
33. M. L. KHORANA şi M. M. SANGHAIR, *J. Pharm. Sci.*, **53**, 110 (1964).
34. J. W. FAIRBAIRN, *Planta Med.*, **7**, 406 (1959).
35. J. W. FAIRBAIRN şi M. R. J. SALEH, *J. Pharm. Pharmacol.*, **3**, 918 (1951); **5**, 317 (1953).
36. A. P. SHAFEEVA şi E. Y. LADYGINA, *Farmatsiya (Moscova)*, **22**, 26 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

37. S. EL-GENGAIHI, Ph. D. Thesis, Fac. Agric. Cairo, 1970.
38. S. EL-GENGAIHI et al., *Planta Med.*, **27**, 349 (1975).
39. T. N. DZANABAEV, *Vestn. seskoh. Nauki, Alma-Ata*, **15**, 30 (1972).
40. R. E. ALSTON și H. S. IRWIN, *Am. J. Botany*, **48**, 35 (1961).
41. R. K. BHATIA, et al., *Biol. Contemp.*, **2**, 129 (1975); *Planta Med.*, **34**, 437 (1978); *Broteria Ser. Cienc. Nat.*, **47**, 93 (1978); *Pharm. Weekbl. Sci. Ed.*, **2**, 277 (1980).
42. D. R. LOHAR et al., *Geobios*, **2**, 84 (1975); *Pharm. Weekbl. Sci. Ed.*, **1**, 206 (1979).
43. B. CHRIST et al., *Arzneim. Forsch.*, **28**, 225 (1978).
44. K. YONEDA și A. INOUE, *Shoyakugaku Zasshi*, **32**, 165 (1978).
45. G. M. WASSEL și H. H. BAGHDADI, *Plant. Med. Phytothér.*, **13**, 34 (1979).
46. R. R. SHAH et al., *Indian J. Pharm. Sci.*, **41**, 157 (1979).
47. K. D. PATEL și S. N. PILLAI, *Indian Drugs.*, **17**, 1. (1979).

Scanned with OKEN Scanner

CATHARANTHUS ROSEUS G. Don

Specia *Catharanthus roseus* G. Don *(Vinca rosea* L., *Lochnera rosea* Reichb.) *(Apocynaceae)* este un subarbust, pînă la 80 cm înălțime, veșnic verde, originar probabil din insula Madagascar, răspîndit în numeroase regiuni tropicale și subtropicale din India, R. S. Vietnam, Indonezia, Republica Filipinelor, Australia, Africa tropicală, Antile, Brazilia etc. Pînă nu demult specia a fost atașată genului *Vinca,* dar în urma reconsiderării caracterelor sale morfologice, s-a creat genul *Catharanthus* ca gen aparte cu șase specii [1, 2, 3, 4]. Planta a fost de mult cunoscută în medicina populară ca remediu antidiabetic, dar în medicina oficială a pătruns abia de curînd, după ce s-a constatat că anumiți alcaloizi pe care-i conține au o remarcabilă acțiune anticanceroasă, în special în leucemie și boala lui Hodgkin [4—7]. Toată planta, frunze și rădăcini, conține alcaloizi și servește la extragerea lor. Deoarece alcaloizii, cu acțiune citostatică se găsesc în plantă în cantitate foarte mică, iar cererea lor pe piața de medicamente este tot mai mare, specia a fost introdusă în cultură. În regiunile cu climă temperată, Europa, S.U.A., cultura speciei este anuală. Dealtfel, planta este de mai de mult cultivată ca plantă ornamentală.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Herba. Componenții principali, farmacologic activi, sînt alcaloizii indolici, a căror cantitate variază după proveniență. În cadrul speciei s-au găsit taxoni chimici, mai mult sau mai puțin bogați în alcaloizi, care se diferențiază uneori și prin componența lor [8]. Ei sînt diferit repartizați în organele plantei. În frunzele uscate s-au găsit 0,20—1,20% alcaloizi [8—10]. Fructele sînt mai bogate ca florile (1,04% și respectiv 0,22%); tulpinile conțin cca 0,50% [9] fiind localizați în primele rînduri de celule ale parenchimului cortical [9]. În herba conținutul de alcaloizi variază între 0,20—1% [8, 9].

Deși studiul acestor compuși a început abia în ultimii 25 de ani, s-au izolat și caracterizat peste 60 de reprezentanți. Clasificarea și sistematizarea lor [11—15] permit orînduirea în alcaloizi indolici și indolinici, monomeri și dimeri. Alcaloizii dimeri, în număr de cca 20, cuprin alcaloizii cei mai importanți, cu acțiune antitumorală, ca vincaleucoblastina (vinblastina, VLB) [6, 16—18], leurocristina (vincristina, oncovina), leurosidina (vinrosidina), leurosina (vinleurosina) [14, 17, 18]. Ei sînt formați din unirea unui monomer indolic de tip catarantină cu un monomer indolinic de tip vindolină. Conținutul din herba în vincaleucoblastină este de 0,006—0,04% [10]. Dintre toate organele plantei,

Scanned with OKEN Scanner

frunzele sînt cele mai bogate în alcaloizi dimeri [8, 10, 56]. În afară de cei patru alcaloizi amintiți care au intrat în terapeutică, s-au mai izolat din frunze și alți alcaloizi dimeri de tip VLB, ca: (în ordine alfabetică) carosina, cataricina [14, 18], catarina [6, 14, 18], deacetilvincaleucoblastina [14, 19], deacetoxivinblastina, deoxivinblastina [17], izoleurosina [6, 14, 20], leurocolombina [53], neoleurocristina, neoleurosidina [14], 21-oxoleurosina [62], pleurosina [14, 17], rovidina, vinafamina, vincaticina [14, 19], precum și dimeri de alt tip ca: (în ordine alfabetică) carosidina [14, 18], vincamicina [6, 14], vincarodina [14, 17, 21, 52], vindolicina [6, 14, 18], vindolidina [14].

Monomerii de diverse tipuri sînt și mai numeroși, mulți dintre ei întîlniți și în alte apocinacee: (în ordine alfabetică) acuamicină, acuamină, ajmalicină [14, 18, 22], alserpină [22], barvinkan [23], catarantină [14, 18, 22, 24], catarosină (deacetilvindorosină) [22], catenamină [57], cavincină [14], deacetilvindolină [22, 25], 4,21-dehidrocorinanteină [26], dihidrositsirikină, izositsirikină [14, 22, 27], lochnericină [14, 22], lochneridină [6, 14, 18, 22], lochnerină (O-metilsarpagină), lochnerinină (metoxilochneridină) [14, 22], lochrovicină, lochrovidină, lochrovină [6, 14], mitrafilină [6, 14, 22], perimivină [6, 14], perividină [14], perivină [14, 22, 28], perosină [14], reserpină [8], serpentină [14, 22], sitsirikină [6, 14, 22, 27], strictosidină [26, 29], tetrahidroalstonină [18, 22], vinaspină [14, 19], vincamajină, vincamedină [30], vincolidină [6, 14], vincolină [6, 14, 31], vindolină [14, 18, 22, 24, 28], vindolinină [14, 18, 22], vindorosină (demetoxivindolină) [14, 22], virosină [14, 18]. Dintre alcaloizii monomeri, predominanți în frunze de diferite proveniențe sînt, vindolina, vindolinina, tetrahidroalstonina [18] și catarantina [24].

Pe lîngă alcaloizii simpli s-au izolat din frunze și glicoalcaloizi: vincozida, izovincozida și N-acetilvincozida, care se formează în plantă din triptamină și iridoida secologanină. Se consideră că vincozida este precursorul biogenetic al alcaloizilor de tip corinanteină, aspidospermină și ibogamină [32].

Alți compuși organici din plante au fost mai puțin cercetați. Din herba s-au izolat o serie de monoterpenoide de tip iridoidic, libere sau glicozidice, care participă probabil la biosinteza alcaloizilor indolici: loganină, deoxiloganină, dehidrologanină, sverosidă [33], acid loganic, acid secologanic și secologanosidă [34]. Roseosida este o glucozidă a unui derivat izoprenoidic cu 13 atomi de carbon [35]. Planta mai conține acid ursolic (1,02%) [36, 37].

Tulpinile și frunzele varietății cu flori roz, conțin antociani; după hidroliză s-au identificat hirsutidină, petunidină și malvidină [38]. Ca flavone s-au identificat glucozide ale quercetolului și camferolului. Frunzele conțin acizi organici, între care acid pirocatechic [8].

S-a pus în evidență prezența în herba a mai multor enzime ca: monooxigenază citocrom P-450 [39], S-adenozil-L-metionindecarboxilază, spermidinsintetază, 5-metiltioadenozinhidrolază [40] (o enzimă care metilează mioinozitolul la (—)-bornezitol [41]), strictosidinsintetaza [58] și altele.

Florile. Ele conțin 0,14—0,22% alcaloizi totali [9, 18]. S-au identificat cca 20 alcaloizi ca: vincaleucoblastină, leurocristină și leurosină din seria dimerilor și vindolină, ajmalicină, carosină, cathariciną, loch-

Scanned with OKEN Scanner

nerinină din seria monomerilor. S-au mai izolat din flori β-sitosterol şi acid ursolic [18], iar din stil, stigmat şi grăunţe de polen, acid indolilacetic [60].

Rădăcinile. Ele sînt mai bogate în alcaloizi totali decît părţile aeriene [9, 10, 42], cele laterale fiind mai bogate decît rădăcina principală [43]. Alcaloizii sînt localizaţi în parenchimul liberian, în razele medulare şi mai puţin în regiunea terminală a parenchimului cortical [9]. Cantitatea lor variază după proveniență între 0,82—2,20% [9, 10, 44]. Rădăcinile sînt mai sărace decît frunzele în alcaloizi dimeri (urme pînă la 0,008%) [8, 10]. În afară de cei patru alcaloizi dimeri principali, vincaleucoblastina, leurocristina, leurosidina şi leurosina, s-au mai izolat din rădăcini alţi alcaloizi, unii prezenţi şi în frunze, alţii specifici acestui organ şi anume: (monomeri şi dimeri în ordine alfabetică) acuamicină [14], ajmalicină [9, 44], alstonină [9], amocalină, amorosină, carosidină, catarantină, catinidină, cavincidină, cavincină, dihidrositsirikină, izositsirikină, leurosivină [14], lochnericină [55], lochnerivină, lochneverină, maandrosină, mitrafilină, pericalină, perivină, perosină, sitsirikină [14], vindolinină [55], vinosidină, virosină [14]. Alcaloidul major al rădăcinilor este ajmalicina. Ea a fost cunoscută întîi sub numele de vinceină [8], apoi sub cel de vincaină [45]. În rădăcini s-au mai găsit ciclitoli ca (+)-bornesitol [46].

Seminţele, considerate într-un timp lipsite de alcaloizi [8], conţin totuşi cantităţi foarte mici de alcaloizi specifici, neîntîlniţi în alte organe. Ca alcaloizi dimeri s-au separat vinsedină şi vinsedicină [14], care nu sînt de tip VLB şi mai recent tabersonina, alcaloid monomer, probabil un intermediar în biosinteza alcaloizilor de tip aspidospermină şi ibogamină [47].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

În decursul dezvoltării plantei se modifică atît spectrul alcaloizilor cît şi raportul între ei.

Urmărindu-se variaţia alcaloizilor totali în diferitele organe ale plantei, rădăcini, frunze, tulpini, flori şi fructe, în 6 stadii de dezvoltare, de la începutul înfloritului pînă la maturizarea fructelor, s-a constatat o fluctuaţie diferită de la un organ la altul. În rădăcini, la începutul înfloririi, conţinutul în alcaloizi este mare (0,75%) apoi scade, atingînd un minim la plină fructificare (0,30%), pentru a creşte din nou odată cu maturarea fructelor (0,60%). În frunze conţinutul cel mai mare (0,54%) se menţine în timpul înfloririi, apoi tinde să scadă pînă la maturarea fructelor (0,34%). În tulpini acumularea alcaloizilor este similară cu cea din frunze. În flori conţinutul maxim se înregistrează la începutul înfloririi şi în plină floare (0,50—0,52%). Frunzele sînt mai bogate în alcaloizi la începutul formării lor (0,62%) decît la deplină maturitate (0,40%). În general, conţinutul în alcaloizi totali ai plantei este mai mare în timpul înfloririi, cînd şi acumularea de substanţă uscată este în creştere [10, 20, 42].

Scanned with OKEN Scanner

În plantule apar întîi alcaloizi de tip corinanteină, cum ar fi corinanteina, corinanteinaldehida, apoi ajmalicina și stemadenina [48]; după 28—40 ore s-au mai găsit geisoschicină și preacumicină [49]. După 72 ore plantulele conțin numai tabersonină de tip aspidospermină, iar după 168 ore, vindolină și catarantină de tip ibogamină [48]. Alcaloizii citostatici de tip VLB ajung la cantitatea maximă în acea perioadă de dezvoltare a plantei în care alcaloizii totali sînt în scădere (septembrie); ei sporesc de ex. de la 0,005% la 0,042% [10].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Acțiunea factorilor externi a fost urmărită mai ales la plante cultivate în zona temperată. Specia fiind originară din regiuni tropicale, cu climă caldă și umedă, nu suportă geruri. Un regim hidrologic bogat influențează favorabil producția de masă verde, dar nu și conținutul în alcaloizi. În anii secetoși s-a constatat un conținut mai mare de alcaloizi totali, atît în frunze (0,80%) cît și în rădăcini (1,50%) față de anii ploioși (0,70% și respectiv 1,04%) [9, 50]. Lumina este favorabilă acumulării alcaloizilor; mărindu-se perioada de fotosinteză crește producția de masă verde și sporește conținutul în alcaloizi al rădăcinilor [43]. Cultivarea plantelor la o intensitate de lumină sub 45% din intensitatea luminii solare inhibă considerabil creșterea vegetativă a diferitelor organe, întîrziind sau chiar suprimînd înflorirea. Conținutul în alcaloizi al frunzelor este semnificativ mai mare la o intensitate luminoasă de 90% din lumina solară, în timp ce la intensități mai mici (pînă la 15%), conținutul în alcaloizi scade din ce în ce mai mult [54].

Îngrășămintele minerale cu N, P și K, în special cele azotate, pot contribui în mare măsură la sporirea producției atît a părților aeriene cît și a rădăcinilor, precum și la creșterea conținutului în alcaloizi din rădăcini [43].

Stimulatorii de creștere, cum este acidul giberelic, favorizează creșterea plantei, dar determină o scădere a conținutului în substanță uscată al părților aeriene și a alcaloizilor din rădăcini. Nici prelungirea perioadei de fotosinteză și nici aplicarea de îngrășăminte minerale în special cu N, nu pot compensa efectul defavorabil al acidului giberelic [43]; conținutul în alcaloizi totali al frunzelor poate să scadă pînă la 55%, iar al rădăcinilor pînă la 39% din cel al plantelor netratate, dar cantitatea de vincaleucoblastină crește în frunze [51].

Prin iradierea semințelor cu raxe X înainte de semănat s-au provocat modificări semnificative la două clase de alcaloizi [61]. Plantele atacate de micoze sau viroze pierd în greutate și scade conținutul de alcaloizi; dacă în frunzele plantelor sănătoase s-a găsit un conținut de 0,70% alcaloizi totali, în cele virozate a fost de numai 0,29%, iar în rădăcini a scăzut de la 1,04 la 0,34% [9, 10]. Virusul care induce cloroza provoacă modificări în conținutul de ADN, ARN, proteine solubile și proteine insolubile în toate părțile plantei [59].

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. M. PICHON, *Mem. Mus. Natl. Hist. Nat. (Paris) N. S. Botan.*, **1**, 145 (1950).
2. J. D. DWYER, *Lloydia*, **27**, 282 (1964).
3. N. R. FARNSWORTH, *Lloydia*, **24**, 105 (1961); „Phytochemistry of Vinca species" în „Vinca Alkaloids", Ed. by W. I. Taylor, Dekker, New York, 1973, p. 95.
4. W. I. TAYLOR şi N. R. FARNSWORTH, „Vinca Alkaloids", Ed. by W. I. Taylor, Dekker, New York, 1973, p. 357.
5. P. CHASSAGNE et al., *Thérapie*, **19**, 1037 (1964).
6. G. H. SVOBODA et al., *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **48**, 659 (1959) *Lloydia*, **24**, 173 (1961); **26**, 141 (1963); **27**, 203 (1964); *J. Pharm. Sci.*, **50**, 409 (1961); **51**, 702 (1962).
7. R. L. NOBLE, *Lloydia*, **27**, 280 (1964).
8. R. R. PARIS şi R. MOYSE, *Compt. Rend.*, **236**, 1993 (1953); „Matrière Médicale", Masson, Paris, vol. III, 1971, p. 88.
9. I. CIULEI et. al., *Farmacia*, **13**, 273, 321 (1965); **14**, 351 (1966); *Pharmazie*, **20**, 522 (1965).
10. I. CIULEI, *Farmacia*, **17**, 275 (1969); Teză, Fac. farm. Bucureşti, 1968.
11. I. S. JOHNSON et al., *Cancer Res.*, **23**, 1390 (1963).
12. M. HESSE, „Indolalkaloide in Tabellen", Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1964.
13. J. GARNIER et al., *Phytochemistry*, **8**, 1241 (1969).
14. G. H. SVOBODA, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **47**, 834 (1958); *Lloydia*, **26**, 141, 243 (2963); *J. Pharm. Sci.*, **52**, 407 (1963); „Int. Symp. Biochem. Physiol. Alk.", Halle, 965, Pub. Akademie Verlag Berlin, 1966, p. 465.
15. K. WILMS, *Planta Med.*, **22**, 324 (1972).
16. R. L. NOBLE et al., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **76**, 882 (1958).
17. N. NEUSS et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1440 (1964); *Lloydia*, **27**, 389 (1964); *Helv. Chim. Acta*, **56**, 2660 (1973); *Experientia*, **31**, 18 (1975).
18. S. KOHLMUNZER şi H. TOMCZYK, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **19**, 213, 403 (1967).
19. G. H. SVOBODA şi A. J. BARNES, *J. Pharm. Sci.*, **53**, 1227 (1964).
20. K. JOVANOVICS et al., *Acta Pharm. Hung.*, **34**, 36 (1964).
21. J. P. KUTNEY et al., *Heterocycles*, **2**, 73 (1974).
22. K. STOLLE şi D. GRÖGER, *Pharm. Zentralhalle.*, **106**, 285 (1967).
23. T. T. SHAKIROV şi K. N. ARIPOV, USSR, Pat., 219, 750, (1967).
24. M. GORMAN şi N. NEUSS, *Ann. Chim. (Rome)*, **53**, 43 (1963); *Lloydia*, **27**, 393 (1964).
25. D. GRÖGER et al., *Naturwiss.* **51**, 637 (1964); **52**, 132 (1965).
26. B. J. STÖCKIGT et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 646; *Planta Med.*, **33**, 188 (1978).
27. J. P. KUTNEY şi R. T. BROWN, *Tetrahedron*, **22**, 321 (1966).
28. M. GORMAN şi J. SWEENY, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 3105.
29. R. T. BROWN et al., *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 4349.
30. J. GOSSET et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 1033.
31. G. H. AYNILIAN et al., *J. Pharm. Sci.*, **63**, 536 (1974).
32. A. R. BATTERSBY et al., *J. Chem. Soc.*, 1969, 1193.
33. D. S. BHAKUNI şi R. S. KAPIL, *Indian J. Chem.*, **10**, 454 (1972).
34. R. GUARNACCIA et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 6098 (1970); 93, 6320 (1971).
35. D. S. BHAKUNI et al., *Phytochemistry*, **13**, 2541 (1974).
36. D. A. BOCHAROVA, *Rast. Resur.*, **2**, 513 (1966).
37. D. R. ROY şi A. CHATTERJEE, *J. Indian. Chem. Soc.*, **34**, 340 (1957).
38. W. G. C. FORSYTH şi N. W. SIMMONDS, *Nature*, **180**, 247 (1957).
39. K. M. MADYASTHA et al., *J. Cell. Biol.*, **72**, 302 (1977).
40. C. BAXTER şi C. J. COSCIA, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **54**, 147 (1973).
41. H. HOFMANN et al., *Hoppe-Sayler, Z. Physiol. Chem.*, **360**, 1465 (1969).
42. F. REDA, *Pharmazie*, **33**, 233 (1978).
43. L. MARKIEWICZ, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Biol.*, **13**, 475 (1965); *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **16**, 281 (1964); **17**, 243 (1965).
44. S. R. EL-DEEB et al., *Proc. Pharm. Soc. Egypt. Sci. Ed.*, **39**, 201 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

CEPHAELIS IPECACUANHA (Brot.) A. Rich.

Specia *Cephaelis ipecacuanha* (Brot.) A. Rich. *(Uragoga ipecacuanha* H. Bn., *Psychotria ipecacuanha* Stokes) *(Rubiaceae)* este un subarbust vivace și veșnic verde, originar din sudul Braziliei, unde crește spontan și este cultivat în pădurile umede din provinciile Matto Grosso și Minas Gerais. Se recoltează rădăcinile, de formă caracteristică, care prezintă o succesiune de îngroșări circulare, de unde numele drogului de ipeca inelată. Produsul comercial provenit din Brazilia este cunoscut sub numele de ipeca de Rio. Specia a fost introdusă în cultură și în diverse regiuni tropicale din India și Malaysia. Produsul comercial provenit din India este cunoscut sub numele de ipeca de Johore.

Unele farmacopei admit ca oficinală și rădăcina speciei *Cephaelis acuminata* Karsten *(Uragoga granatensis* H. Bn.), care crește în pădurile din nordul Columbiei pînă în Panama și Nicaragua. Produsul comercial este cunoscut sub numele de ipeca de Cartagena sau de Columbia. El servește mai ales la extragerea unora dintre alcaloizi.

Rădăcinile acestor specii au fost cunoscute și utilizate de indienii din America de Sud, ca emetic și antidisenteric. Azi, rădăcina de *C. ipecacuanha* se folosește sub formă de pulbere, extract sau tinctură, ca expectorant. În doze mari este vomitivă. Emetina, alcaloidul principal, avînd o pronunțată acțiune antiamebiană, este unul din puținele chimioterapice folosite pentru combaterea disenteriei amebiene.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Rădăcinile

Substanțe anorganice. Rădăcinile uscate conțin 1,8—2,8% cenușă, cu 7—28,5% K_2O, 2—2,7% Na_2O, 15—17% CaO, 10—14% MgO, 10—11% SiO_2, 5—14% P_2O_5, 5—8,5% SO_3 și 0,3—0,58 MnO [1].

Compuși organici. Componenții cei mai importanți sînt alcaloizii de tip izochinolinic. Ei sînt localizați în scoarța rădăcinii. Lemnul nu conține alcaloizi [13]. Conținutul drogului în alcaloizi variază după proveniență între 2 și 3,5% [2, 3, 4a, 13]. Ipeca de Johore este mai săracă în alcaloizi decît cea de Rio; ea conține numai 1,78—2,10% alcaloizi totali [3, 5, 6].

Alcaloizii principali sînt emetina și cefelina cu structuri chimice înrudite (vol. III, p. 2305, 2314). Emetina reprezintă 60—80%, iar cefelina 20—30% din alcaloizii totali [2, 3, 7, 13]. Ceilalți alcaloizi reprezintă mai puțin de 5% din total. Pentru un drog provenit de la planta cul-

Scanned with OKEN Scanner

tivată în Birmania (Rangoon) se semnalează un conținut mare de alcaloizi nefenolici, respectiv emetină (1,88%) și numai 0,22% alcaloizi fenolici, respectiv cefelină [6].

Rădăcina speciei *C. acuminata* conține ca alcaloid principal cefelină, care reprezintă 50—60%, iar emetina numai 30—50% din totalul de alcaloizi [3, 8].

Dintre alcaloizii minori, psichotrina (dehidrocefelină), poate ajunge pînă la 1—2% din totalul de alcaloizi [3]. Alți alcaloizi izolați sînt: *o*-metilpsichotrina (0,002—0,006%) [2, 9], emetamina (0,015—0,033%) [2, 4a] și protoemetina (0,002%), care este considerată ca precursor biogenetic al emetinei [4a, 10]. Conținutul în alcaloizi al rădăcinilor crește de la începutul înfloririi pînă la formarea fructelor, dar raportul între alcaloizii fenolici și nefenolici rămîne același [25].

Un alt compus cu azot în moleculă, găsit în cantitate de circa 1% este glicozida denumită ipecozidă [11]. Prin hidroliză acidă aceasta se dedublează în glucoză și un aglicon în structura căruia intră un inel izochinolinic acetilat la azot, legat de un rest monoterpenic [4b].

Alcaloizii ipecamina și hidroipecamina [3], ca și glicozida ipecacuanina [12], semnalați mai demult, nu sînt substanțe bine definite.

Rădăcina mai conține baze volatile care interferează și denaturează rezultatul determinărilor cantitative de alcaloizi [14].

Proprietățile alergizante ale drogului, care se manifestă la unii subiecți prin astm, rinită, conjunctivită, eriteme, se datoresc unei glucoproteine de curînd izolată, care conține 10,3% azot proteic și 8,5% glucide; prin hidroliză se pun în libertate aminoacizii: cistină, lizină, arginină, asparagină, glutamină, treonină, glicină, serină, histidină, alanină, prolină, valină, leucină, izoleucină, tirozină, fenilalanină, triptofan și glucidele galactoză, glucoză, arabinoză și xiloză [15, 16].

Rădăcina conține mici cantități de tanin catechic, denumit și acid ipecacuanic (294—851 mg%) [17, 20]. Cromatografic s-au identificat și derivați antrachinonici [18].

S-a determinat conținutul în acid ascorbic atît în rădăcina proaspătă cît și în rădăcina uscată (13, 8 mg%) [19]. Se mai semnalează acizi organici ca acidul malic, citric [20] și chelidonic [13, 21], o saponină acidă [20], lipide, rășini, glucide, pectine, gume [22], precum și 30—40% amidon [23].

Cu alcool s-au extras din rădăcină compuși neidentificați, cu acțiune antibiotică *in vitro* [24].

Tulpina și frunzele. Ele conțin de asemenea alcaloizi în cantitate de 1,13% și respectiv 1,45—1,89% [22, 25]. În frunze emetina reprezintă circa 25% din totalul de alcaloizi [25]. Conținutul în alcaloizi al tulpinii cu flori descrește pe măsură ce se formează fructele [25].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

S-a observat că rădăcinile plantelor cultivate la umbră au un conținut mai mic în alcaloizi totali decît cele ale plantelor cultivate în cîmp deschis, dar au un procentaj mai mare în alcaloizi nefenolici, respectiv emetină [25].

Scanned with OKEN Scanner

S-a urmărit influenţa modului de înmulţire asupra conţinutului în alcaloizi al rădăcinilor constatîndu-se că plantele înmulţite generativ dau o producţie mai mare de rădăcini bogate în alcaloizi totali şi emetină, decît cele înmulţite vegetativ. Tăierea tulpinilor atrage după sine scăderea conţinutului în alcaloizi al rădăcinilor, scădere care este cu atît mai mare, cu cît se taie mai aproape de sol [25].

Acizii indolilbutiric şi boric, sau o combinaţie între cei doi acizi, stimulează formarea şi creşterea rădăcinilor din butaşi, dar lipsesc date cu privire la influenţa acestor substanţe asupra conţinutului în principii active [26].

Bibliografie

1. E. M. HOLMES, *Pharm. J.*, **28**, 764 (1909).
2. F. P. PYMAN, *J. Chem. Soc.*, **111**, 419 (1917).
3. O. HESSE, *Liebigs Ann. Chem.*, **405**, 1 (1914).
4. A. R. BATTERSBY et al., *J. Chem. Soc.*, a. **1959**, 1744, 1748, 2704, 3512; **1961**, 3899; b. *Chem. Commun.* **1967**, 219; **1968**, 134.
5. R. N. CHOPRA şi B. MUKHERJEE, *Indian Med. Gaz.*, **67**, 88 (1932).
6. T. T. OHN et al., *Univ. Burma, J. Sci. Technol.*, **3**, 251 (1970).
7. J. BÜCHI, *Arch. Pharm.*, **285**, 40 (1952).
8. M. S. HABIB şi K. J. HARKISS, *Planta Med.*, **18**, 270 (1970).
9. H. AUTERHOFF şi K. MERZ, *Arch. Pharm.*, **29**, 326 (1958).
10. M. SHAMMA, „The Isoquinoline Alkaloids", Akademic Press, New York—London, 1972, p. 426.
11. M. P. BELLET, *Ann. Pharm. Franc.*, **12**, 466 (1954).
12. H. FINNEMORE şi BRAITHWAITE, *Pharm. J.*, **35**, 4, 136 (1912).
13. M. LUCKNER et al., *Pharm. Zentralhalle*, **105**, 711 (1966).
14. P. ROZSA, *Gyogyszerészet*, **11**, 54 (1967).
15. L. BERRENS şi E. YOUNG, *Biochim. Biophis. Acta*, **63**, 561 (1962); *Intern. Arch. Allergy Appl. Immunol.*, **21**, **335** (1962); **22**, 51 (1963).
16. L. BERRENS şi E. BLEUMINK, *Intern. Arch. Allergy Appl. Immunol.*, **28**, 150 (1965).
17. G. KRIEGER, *Deut. Apoth. Ztg.*, **92**, 849 (1952).
18. M. COVELLO et al., *Bol. Soc. Ital. Biol. Sper.*, **46**, 500 (1970).
19. F. GIRAL şi M. D. AQUILAR, *Ciencia (Mex.)*, **12**, 283 (1953).
20. O. KELLER, „Festschr. A. Tschirch.", Leipzig, 1926, p. 85.
21. E. RAMSTAD, *Pharm. Acta Helv.*, **28**, 45 (1953).
22. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, p. 1175.
23. L. BLANQUET, Thèse, Univ. Bordeaux, 1928.
24. C. MELA, *Fitoterapia*, **21**, 98 (1950).
25. R. N. CHAKRAVARTI, şi S. N. DASH, *Bull. Calcutta Sch., Trap. Med.*, **14**, 91 (1966).
26. S. KALYANA SUNDARAM, *Madras Agr. J.*, **56**, 818 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

CHENOPODIUM AMBROSIOIDES L. var. ANTHELMINTICUM A. Gray

Specia *Chenopodium ambrosioides* L. var. *anthelminticum* A. Gray, *(Chenopodiaceae)* este o plantă ierboasă, perenă, care crește sălbatică în sudul și estul S.U.A. Tot aici este și cultivată, mai ales în Maryland. A mai fost introdusă în cultură în diverse regiuni din America, Europa, Asia și Africa [2, 5, 7]. *Chenopodium ambrosioides* L., plantă anuală, este originară din America Centrală și Mexic și a fost naturalizată și cultivată în diverse regiuni cu climă caldă cum sînt Antile, Brazilia, India [2].

Deși ambele specii au o compoziție chimică și acțiune similare, numai drogul provenit de la *Chenopodium ambrosioides* var. *anthelminticum* este oficinal, dealtfel este și mai bogat în principii active. Se recoltează partea aeriană, mai ales vîrfurile înflorite și fructificate, cînd majoritatea semințelor sînt deja coapte. Herba este antrenată cu vapori de apă, îndeosebi în stare proaspătă, pentru a se obține uleiul eteric, cu miros neplăcut și gust arzător. Acțiunea antihelmintică a acestui produs, cunoscută din timpuri străvechi de indienii băștinași din America, se manifestă mai ales față de *Ankylostoma duodenale*. *Oleum Chenopodii* fiind toxic, se utilizează cu prudență, mai mult în medicina veterinară.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Herba

Substanțe anorganice. În fructele și frunzele uscate s-au găsit săruri, ca NaCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, $CaSO_4$ [1].

Compuși organici. Uleiul eteric este localizat în perii glandulari de pe fructe, frunze, flori și ramuri tinere. Cantitatea și calitatea lui depinde de organ și de stadiul de dezvoltare al plantei. Cele mai bogate în ulei eteric sînt fructele, cu peste 1%, apoi frunzele, cele mai sărace fiind tulpinile [2, 9]. Din herba uscată s-a obținut circa 2% ulei eteric [3, 4, 5].

Componentul principal al uleiului eteric farmacologic activ este ascaridolul. Din această cauză momentul de recoltare este foarte important pentru calitatea drogului. Conținutul uleiului eteric în ascaridol, obținut prin recoltarea vîrfurilor fructificate, variază între 60 și 90%, mai ales în funcție de stadiul de dezvoltare al plantei [2, 4, 5, 7].

În afară de ascaridol, uleiul eteric mai conține 20—38% hidrocarburi terpenice, dintre care s-au identificat: *p*-cimen, (—)-limonen, (—)-izolimonen, α-terpinen, caren [2, 8]. Dintre hidrocarburile terpenice pre-

Scanned with OKEN Scanner

domină *p*-cimenul (cca. 22%), care dealtfel este considerat precursorul biogenetic al ascaridolului [9]. S-au mai semnalat în uleiul eteric dimetiletilenoxid, urme de salicilat de metil şi acizi graşi ca acidul butiric [8]. În apa reziduală de la antrenarea uleiului eteric s-au găsit aldehidă acetică, acetonă, metanol, etanol, amoniac şi metilamină [2, 10].

Din frunzele proaspete au fost izolate două glicozide flavonoidice, fiecare în cantitate de cîte 0,046%, una este 7-ramnozida camferolului, iar cealaltă 7-ramnoglucozida camferolului, cea din urmă fiind o glicozidă nouă numită ambrosidă [11].

În frunze s-a mai semnalat prezenţa unor acizi organici ca oxalic, succinic, malic, tartric şi citric, precum şi glucoză [12]. Din omogenate de frunze mature a fost izolat acid-oxalic-oxidază [13]. În herba proaspătă, recoltată în Guatemala, s-au găsit 3,58 mg% carotinoide [14]. Prezenţa unor pigmenţi din clasa betacianinelor a fost semnalată în flori [15]. În toată planta şi în special în seminţe s-a pus în evidenţă prezenţa unor saponine triterpenice, structura agliconului fiind incomplet cunoscută [23, 24].

Rădăcinile. Sînt bogate în saponine de natură triterpenică [16]. Prin hidroliza lor acidă se pune în libertate acid echinocistic [17]. S-a stabilit structura a două saponine; una este monodesmozidică, cu un singur rest triglucidic, cealaltă este bisdesmozidică, avînd legat la gruparea carboxilică un al doilea rest diglucidic [18]. Saponinele manifestă acţiune antivirală la şoareci infectaţi cu virusul gripal de tip a [19].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Conţinutul în ulei eteric variază în toate organele plantei [2, 6]; în tulpini conţinutul maxim (circa 0,70%) se situează la sfîrşitul lunii iulie, în frunze (circa 1,50%) la începutul lui august, iar în fructe (circa 3,70%) în cursul lunii septembrie. Cantitatea de ascaridol variază de asemenea în diferitele organe; în uleiul eteric din frunze ea este maximă la sfîrşitul lunii iulie, iar în uleiul eteric din fructe, în timpul lunii septembrie. În tulpini, conţinutul în ascaridol rămîne constant toată perioada de vegetaţie [9]. Într-o experienţă în care s-a urmărit sistematic variaţia ontogenetică a uleiului eteric şi a ascaridolului, s-a găsit în frunzele plantelor de 180 zile un conţinut de 0,32% ulei eteric cu numai 6,1% ascaridol, iar la plantele de 260 zile, în plină floare, 1,68% ulei eteric cu 29,4% ascaridol în frunze şi 1,42% ulei eteric cu 65,6% ascaridol în vîrfurile înflorite; la 280 zile, cînd fructele erau coapte şi seminţele negre, vîrfurile fructificate conţineau 1,90% ulei eteric cu 88,5% ascaridol [5]. În timpul maturării fructelor conţinutul lor în ascaridol creşte, iar cel al frunzelor scade, ceea ce pare să indice că ascaridolul se formează în frunze, de unde migrează în flori şi fructe [9].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Factorii climatici nu par să influenţeze semnificativ formarea uleiului eteric şi conţinutul lui în ascaridol [16], acesta fiind legat de factori genetici. Totuşi ploaia abundentă poate influenţa conţinutul în ulei

Scanned with OKEN Scanner

eteric şi ascaridol în mod diferit în funcţie de perioada de vegetaţie a plantei şi anume înainte de înflorire pozitiv, iar în timpul maturării fructelor negativ [4].

Terenul umed influenţează negativ conţinutul în ascaridol, iar uleiul eteric obţinut este mai puţin solubil în alcool; terenul uscat contribuie la ridicarea calităţii uleiului eteric [7].

Epoca de semănat influenţează de asemenea conţinutul în ulei eteric; în experienţe cu însămînţare sub iarnă (decembrie) şi primăvara (sfîrşitul lui aprilie) s-au obţinut rezultate mai bune în prima variantă [20].

Procentul de ascaridol din uleiul eteric sporeşte la fertilizare cu îngrăşăminte potasice şi fosfatice [2, 3]. Chiar în solul nisipos, puţin fertil, din Elveţia, prin administrare de îngrăşăminte bogate în săruri de potasiu, s-a obţinut o producţie normală de ulei eteric [21]. Raportul optim între N şi P este 1 : 4. Un adaos prea mare de N duce la scăderea conţinutului în ascaridol [2, 3].

Aplicarea acidului giberelic a stimulat dezvoltarea plantei, a mărit producţia de fructe şi a determinat creşterea conţinutului în ulei eteric cu 25—33%, dar n-a afectat procentul de ascaridol [22].

Bibliografie

1. CHIAO-MU HSU, *Taiwan Pharm. Assoc.*, **3**, 2 (1951).
2. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie-Verlag, Berlin, vol. IV, 1956, p. 592.
3. G. S. WEILAND et al., *Md. Agric. Expt. Sta. Bull.*, **384**, 315 (1935).
4. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. VI, 1952, p. 156.
5. D. SADGOPAL, *Soap. Perfum. Cosmet.*, **33**, 161 (1960).
6. A. HOGSTAD, *Amer. J. Pharm.*, **96**, 809 (1924).
7. P. ROVESTI, *Riv. Ital. Essenze. Profumi*, **55**, 31 (1973).
8. T. A. HENRY şi H. PAGET, *J. Chem. Soc.*, **119**, 1714 (1921); **127**, 1649 (1925).
9. J. IWASA şi M. YASUDA, *Japan J. Pharmacog.*, **7—8**, 52, 55 (1953—1954); 9, 19 (1955).
10. R. J. PAULY, *Pharmac. Archives*, **7**, 1 (1936).
11. A. MUNEHISA et al., *Yakug. Zasshi*, **91**, 522 (1971).
12. G. S. GUPTA et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. India*, Sect. A, **41**, 1 (1971).
13. N. MASASHI şi H. AKIHIKO, *Plant. Cell. Physiol. (Tokyo)*, **5**, 205 (1964).
14. H. E. MUNSELL et al., *J. Food Res.*, **15**, 16, 34, 439 (1950).
15. T. J. MABRY et al., *Phytochemistry*, **2**, 61 (1963).
16. V. KOSOVA et al., *Pharmazie*, **13**, 631 (1958).
17. A. S. DANILOVA et al., *Zhur. Obshchei Khim.*, **34**, 706 (1964).
18. V. Y. CHIRVA et al., *Khim. Prir. Soedin*, **7**, 27 (1971).
19. S. A. VICHKANOVA şi L. V. GORYUNOVA, *Trudi Vses. Nauc. Issled. Inst. Lek. Rast.*, **14**, 204 (1971).
20. S. SOFONEA, „Lucrările Conf. Nat. Farm. Bucureşti", 1958, p. 462.
21. A. MARTY şi A. MIRIMANOFF, *Schweiz. Apotheker Ztg.*, **85**, 897 (1947).
22. L. D. KOPOOR şi B. K. KAUL, *J. Pharm. Sci.*, **51**, 1113 (1962).
23. J. HOFMANN, Dissertation, Univ. Viena, 1938.
24. P. BOITEAU et al., „Les Triterpenoides", Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 784.

Scanned with OKEN Scanner

CINCHONA SP.

Speciile de *Cinchona (Rubiaceae)* sînt arbori originari din America de Sud, unde cresc spontan la altitudinea de 1 500—3 000 m în Anzii Cordilieri din Peru, Bolivia, Columbia şi Ecuador. Valoarea lor medicinală a fost cunoscută, se pare, abia în secolul al XVII-lea, după cucerirea Americii de Sud de către spanioli. De atunci scoarţa lor, numită scoarţa de china, cît şi chinina, alcaloidul principal izolat în 1820, au con-remediul antimalaric cel mai important.

Diferite specii de *Cinchona* au fost introduse în cultură începînd din a doua jumătate a secolului al XIX-lea, întîi în Asia, apoi în timpul celui de al doilea război mondial şi în ţări tropicale din Africa. Drogul medicinal *Cortex Chinae* provine de la următoarele specii cultivate, care diferă între ele prin calitatea şi cantitatea alcaloizilor conţinuţi în scoarţă: *Cinchona succirubra* Pavon, de la care se obţine scoarţa de china roşie, oficinală în toate farmacopeele, recomandată pentru preparatele medicinale extractive (tinctură, extract); *Cinchona calisaya* Weddell şi *Cinchona ledgeriana* Moens. (o varietate selecţionată a speciei *C. calisaya),* care furnizează scoarţa de china galbenă, foarte bogată în chinină, utilizată aproape exclusiv la extragerea acestui alcaloid; *Cinchona officinalis* L., de la care se obţine scoarţa de china cenuşie, folosită mai ales la prepararea băuturilor aperitive. În afara acestor specii se mai cultivă o serie de hibrizi, cum sînt *Cinchona hybrida (C. ledgeriana* × *C. succirubra)* şi *Cinchona robusta (C. officinalis* × *C. succirubra),* care servesc de asemenea la extragerea alcaloizilor. Scoarţa se recoltează de la arbori de 6—7 ani, care sînt dezrădăcinaţi pentru a se decortica atît trunchiul şi ramurile, cît şi rădăcinile.

Preparatele extractive totale din *Cortex Chinae* (tinctură, extract) se utilizează astăzi în medicină numai ca tonice amare, eupeptice. Dintre alcaloizi, chinina este încă larg utilizată ca antimalarică şi febrifugă, iar chinidina este un remediu valoros în tahicardii şi aritmii.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Scoarţa (tulpinii şi a ramurilor)

Substanţe anorganice. Scoarţa conţine în general pînă la 1,5—6% cenuşă cu mult Ca şi K. Pentru elementele din cenuşa scoarţei de china roşie se dau următoarele valori procentuale: 33,8% CaO, 18,6% K_2O, 4,9% P_2O_5, 2,8% Fe_2O_3, 2,6% SO_3, 1,3% Al_2O_3, 1% SiO_2, 1% MgO, 0,1% Mn_3O_4, iar pentru cea a scoarţei de china galbenă 25—28% CaO, 21,5—24,5% K_2O, 7,6—13,6% P_2O_5, 1,2—4,8% MgO, 2—3% Fe_2O_3,

Scanned with OKEN Scanner

1—2% Al_2O_3, 1% SiO_2, pînă la 4% Mn_3O_4 [2]. În scoarța de china roșie s-a găsit și 7,75 mg% B [3].

Compuși organici. Componenții organici cei mai importanți sînt alcaloizii, care se găsesc în general în cantitate relativ mare. Scoarța tulpinii este mai bogată (3—14%) decît scoarța ramurilor (1,30—3,90%) [2]. Cei patru alcaloizi principali, chinina, chinidina, cinconina și cinconidina, izolați încă înainte de 1850, sînt alcaloizi chinolinici, cu structuri chimice înrudite. Proporția în care se găsesc în scoarța diverselor specii este diferită și caracteristică pentru specia dată; conținutul în alcaloizi totali și în cei patru alcaloizi principali este arătat în tabelul 1 (după *Bulletin of Imperial Institute*, 1939) [4].

Tabelul 1

Conținutul în alcaloizi totali și în alcaloizii principali, g% scoarță uscată

Specia	Alcaloizi totali	Chinină	Chinidină	Cinconină	Cinconidină
Cinchona succirubra	4,5—8,5	1,0—3,0	0,0—0,3	1,0—2,5	1,0—5,0
Cinchona calisaya	3,0—7,0	0,0—4,0	0,0—3,0	0,3—2,0	0,0—2,0
Cinchona ledgeriana	5,0—14,0	3,0—13,0	0,0—0,5	0,0—1,5	0,0—2,5
Cinchona officinalis	5,0—8,0	2,0—7,5	0,0—0,3	0,0—3,0	0,0—3,0
Cinchona hybrida	6,0—12,0	3,0—9,0	urme	0,5—1,5	0,0—3,0
Cinchona robusta	6,0—8,5	1,0—8,0	urme	0,0—1,0	2,5—6,5

Speciile cele mai bogate în alcaloizi totali și chinină sînt *C. ledgeriana* și hibrizii, care servesc, dealtfel, la extragerea acestui alcaloid. Scoarța de china roșie este uneori mai bogată în cinchonidină și cinconină decît în chinină. Chinidina poate fi extrasă numai din scoarța de *C. calisaya;* în toate celelalte specii se găsește în urme.

În afară de cei patru alcaloizi principali, scoarța mai conține numeroși alți alcaloizi, care reprezintă împreună 0,2—2,5%. Dintre aceștia s-au izolat și caracterizat: hidrochinina, hidrochinidina, hidrocinconina, hidrocinconidina [5, 6, 7, 10, 38], epichinina, epichinidina, [7, 8, 10] și chinicina (chinotoxina) [6, 8, 9, 10, 24], care după unii autori nu ar fi alcaloid genuin (ca și heterochinina) [10]. Chininona, cu grupare cetonică în locul grupării alcoolice secundare de la nucleul chinuclidinic, a fost izolată din scoarța de *C. ledgeriana* (0,04%) [6, 11]. Din scoarța de china roșie, provenind din Pakistan, s-au mai izolat, cupreina, succirubina și metilsuccirubina, cu structură încă neprecizată [12].

Pe lîngă alcaloizii chinolinici, diferitele specii de Cinchona conțin alcaloizi indolici, întîlniți mai abundent în frunze; în scoarță ei se găsesc în cantitate foarte mică, pînă la urme. S-au mai semnalat în scoarță chinamina (0,21%) [5, 10, 11, 13] și conchinamina (epichinamina) [5, 10].

Alcaloizii se găsesc legați cu acid chinic și tanin [10]. Acidul chinic a fost izolat încă în 1790 din scoarța de china [2, 17], unde se găsește în cantitate de 5—8% [2]. Taninul, denumit și acid chinotanic (4—8%) [10, 36], aparține taninurilor condensate; în timpul uscării și conservării scoarței se transformă în flobafene, cunoscute sub numele de „roșu de china" [2, 10]. Scoarța de china roșie este mai bogată în tanin (3—5%)

Scanned with OKEN Scanner

și flobafene (4—5%) decît scoarța de china galbenă, care conține numai circa 0,70% [2, 16].

Gustul amar al scoarței este imprimat nu numai de alcaloizi, ci și de un amestec de saponine triterpenice (1—2%) [2], în care predomină (60%) chinovina (chinovozida) care se dedublează prin hidroliză acidă în acid chinovic, un diacid al α-amirinei [14] și chinovoză [15]. Amestecul de saponine mai conține o glucozidă a acidului chinovic (30%), o chinovozidă a acidului cincholic (analogul β-amirinic al acidului chinovic) (5%), precum și alte saponine mai polare [18].

Sterolul, izolat din scoarță, denumit la început cinchol, s-a dovedit a fi β-sitosterol [2, 29]; s-au mai găsit 1% glucide simple, puțin amidon, gume, ceruri, rășini [2]. Cromatografic s-au pus în evidență antrachinone [19].

Lemnul tulpinii. Conține de asemenea alcaloizi chinolinici, dar în cantitate foarte mică (circa 0,25%). Din lemnul de *C. succirubra* s-au izolat chinină și cinconidină [2], iar din lemnul de *C. ledgeriana,* chinină, cinconină și o glicozidă care prin hidroliză pune în libertate acid chinovic, glucoză, ramnoză și xiloză [20].

Rădăcina. Scoarța rădăcinii este considerată de unii autori mai bogată în alcaloizi decît cea a tulpinii. Cantitatea de alcaloizi variază cu vîrsta plantei. Rădăcina arborelui *C. ledgeriana* de 1—2 ani, conține 8—11% alcaloizi totali și 4—6% chinină, fiind mai bogată în alcaloizi decît tulpina; după patru ani scoarța tulpinii începe să devină mai bogată în alcaloizi decît rădăcina [21]. Cantitatea alcaloizilor localizați în scoarța rădăcinii, variază după specie între 4—11% [2, 21]; lemnul rădăcinii nu conține decît circa 0,40% [2]. Alcaloizii sînt aceiași ca cei din tulpină și ramuri [37].

Frunzele. Diferitele specii de *Cinchona* conțin în frunze cantități foarte mici, pînă la urme, sau sînt lipsite de alcaloizi chinolinici din cei care predomină în scoarța arborelui [4, 22]; ele conțin și 0,10—0,30% alcaloizi indolici [2, 25]. Din frunzele speciei *C. ledgeriana,* care au fost cel mai mult studiate, s-au izolat alături de chinamină, doi alcaloizi noi, cincofilamina și izocincofilamina, care cuprind în structura lor două nuclee indolice și unul chinuclidinic [22, 23]; aceștia au acțiune deprimantă asupra sistemului nervos central, local-anestezică și hipotensivă [24].

S-au mai izolat din frunze o serie de derivați fenolici. Frunzele de *C. succirubra* din insula Madagascar conțin acizii protocatechic, *p*-cumaric, cafeic și clorogenic, antociani ca 3-glucozida și 3-ramnoglucozida cianidolului, precum și flavone ca 3-glucozida, 3-ramnoglucozida și ramnogalactozida quercetolului, cît și ramnoglucozida izoramnefolului și a camferolului. Frunzele de *C. ledgeriana* conțin o cantitate mai mică de flavonoide [26], dar din ele s-au izolat în plus reinoutrină și delfinidină [27], iar din frunzele de *C. officinalis* și *C. robusta,* avicularină [1].

Ca și scoarța, frunzele conțin chinovină (pînă la 2%) [2].

Florile, fructele și semințele. Ele nu conțin alcaloizi [2]. Din florile de *C. succirubra și C. ledgeriana* s-au obținut prin antrenare cu vapori de apă, 0,006% ulei eteric, iar prin extragere cu eter de petrol 0,80%

Scanned with OKEN Scanner

concret, cu un conținut de 0,16% ceară [28]. Florile conțin și ele chinovină [2].

Cantitatea de lipide din semințe variază după specie între 0,5 și 13,3% [2].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Factorii externi, cum sînt clima, temperatura, lumina, umiditatea, solul, influențează profund dezvoltarea speciilor de *Cinchona* și acumularea alcaloizilor. Lumina, de exemplu, stimulează biosinteza și acumularea alcaloizilor în rădăcină dar nu și în frunze și tulpină [30, 31]. Solul cel mai potrivit pentru cultivarea acestor specii este cel profund, permeabil, argilo-silicos, bogat în humus. În vestul Bengalului de ex., unde se cultivă arborele de chinină, solul este argilos-silicos, avînd o capacitate de reținere a apei între 50 și 75%, pH-ul solului situîndu-se între 4,5 și 5,0 [32, 33].

Fertilizarea solului are influență pozitivă asupra creșterii arborelui și a conținutului în alcaloizi. Experiențe realizate în culturi hidroponice și de cîmp cu specia *C. ledgeriana,* au arătat că azotul, sub formă de $(NH_4)_2SO_4$ și mai ales în combinație cu superfosfat sau K_2SO_4, stimulează creșterea arborelui, mărește producția de scoarță de 2,5 ori și producția de chinină cu 80,9%. S-a mai constatat că alcalinizarea solului înainte de aplicarea îngrășămintelor reduce efectul acestora. Adaosul de microelemente (Mn, Zn, Cu, B, Mo) la intervale de două luni nu a afectat creșterea și dezvoltarea arborelui [34, 35].

Bibliografie

1. A. G. R. NAIR și S. S. SUBRAMANIAN, *Curr. Sci.*, **45**, 21 (1976).
2. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, p. 1153.
3. H. KATAOKA, *Ann. Rept. Tohoku Coll. Pharm., 3,* 17 (1956).
4. R. R. PARIS și H. MOYSE, „Matière Médicale", Masson, Paris, vol. III, 1971, p. 341.
5. O. HESSE, *Liebigs Ann. Chem.*, **241**, 257 (1887).
6. J. STORCK et al., *Ann. Pharm. Franc.*, **29**, 25 (1970).
7. R. H. F., MANSKE și H. L. HOLMES, „The Alkaloids", New York, vol. III, 1953, p. 1 și u.
8. W. DISCHERL și H. THRON, *Liebigs Ann. Chem.*, **521**, 48 (1936).
9. B. F. HOWARD, *J .Chem. Soc.*, **25**, 101 (1872).
10. M. LUCKNER et al., *Pharm. Zentralhalle*, **103**, 660 (1964).
11. P. A. CROOKS și B. ROBINSON, *J. Pharm. Pharmacol.*, **22**, 469 (1970).
12. M. QUADRAT-I-KHUDA et al., *Sci. Res. (Dacca)*, **2**, 1 (1965).
13. B. WITKOP, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2311 (1950).
14. L. RUZICKA et al., *Helv. Chim. Acta*, **34**, 244 (1951).
15. K. FREUDENBERG și K. RASCHIG, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **62**, 373 (1929).
16. T. RUTSCHMANN et al., *Actes Soc. Helv. Sci. Nat.*, **1957**, 155.
17. F. C. HOFMANN, *Crells Chem. Ann.*, II. 315 (1790).
18. R. TSCHESCHE et al., *Liebigs Ann. Chem.*, **667**, 151 (1963).
19. M. COVELLO et al., *Bull. Soc. Ital. Biol. Spec.*, **46**, 500 (1970).
20. N. DUTTA și C. QUASSIM, *Indian J. Chem.*, **6**, 566 (1968).
21. A. DELAVAUX, *Bull. Agric. Congo Belge*, **48**, 1137 (1957).
22. J .LE MEN et al., *Ann. Pharm. Franc.*, **23**, 691 (1965).
23. P. POTIER et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **7**, **2309** (1966).

Scanned with OKEN Scanner

24. A. QUEVAUVILLER et al., *Compt. Rend.*, **268**, 441 (1969); *Ann. Pharm. Franc.*, **27**, 397 (1969).
25. P. LE NIAUSSAT et al., P. V. „Seances Soc. Sci. Phys. Nat. Bordeaux", (1973) 1974, p. 35.
26. R. R PARIS și H. JACQUELIN, *Ann. Pharm. Franc.*, **33**, 73 (1975).
27. D. N. DHAR și R. C. MUNJAL, *Curr. Sci.*, **43**, 479 (1974).
28. G. WORSLEY, *Bull. Imp. Inst.*, **32**, 270 (1934).
29. W. DISCHERL și H. NAHM, *Liebigs Ann. Chem.*, **558**, 231 (1947).
30. P. DE MOERLOOSE și R. RUYSSEN, *J. Pharm. Belg.*, **8**, 156 (1953).
31. P. DE MOERLOOSE, *Pharm. Weekblad*, **89**, 541 (1954).
32. O. P. DHAMIJA et al., *J. Ind. Soc. Soil Sci.*, **4**, 275 (1956).
33. R. P. CHATTERJEE, *J. Sci Ind. Research*, **15***B*, 475 (1956).
34. P. VIDAL și R. BONNET, *Fertiliti*, **32**, 3 (1968).
35. J. T. WOOD et al., *J. Agric. Sci.*, **78**, 389 (1972).
36. O. LINDE și H. TEUFLER, *Pharm. Zentralhalle*, **70**, 21, 53 (1929).
37. P. VACHA et al., *Planta Med.*, **12**, 406 (1964).
38. D. Y. SUSSMANN et al., *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **40**, 368 (1951).

Scanned with OKEN Scanner

CINNAMOMUM CAMPHORA Nees et Eberm.

Arborele de camfor, *Cinnamomum camphora* Nees et Eberm. *(Cinnamomum camphora* Sieb., *Laurus camphora* L.) *(Lauraceae)* creşte spontan în R. P. Chineză şi Japonia. Se cultivă în sudul R. P. Chineze şi Japoniei, dar mai ales în insula Taiwan. Culturile din alte regiuni tropicale sînt de mică importanţă. Planta aclimatizată în regiunea mediteraneană produce numai puţin ulei eteric.

Toate organele plantei, rădăcină, tulpină, frunze, flori, conţin celule cu ulei eteric bogat în camfor. Cel mai bogat în camfor este uleiul eteric din lemnul tulpinii şi rădăcinii, de aceea pentru extragerea lui se sacrifică tot arborele. Acesta creşte pînă la 40—50 m înălţime şi trăieşte peste 100 de ani; poate fi luat în exploatare abia după vîrsta de 25 de ani, atingînd producţia maximă de camfor pe la 40—50 de ani.

Specia prezintă subspecii şi varietăţi morfologice precum şi varietăţi fiziologice, care conţin uleiuri eterice cu componenţă diferită. Astfel se cunosc următoarele subspecii şi varietăţi mai importante: *C. camphora* ssp. *formosana* var. *occidentalis* şi *C. camphora* ssp. *formosana* var. *orientalis*, iar ca forme fiziologice sau rase chimice, cele cunoscute sub numele de Ho-Sho, Hon-Sho, Yu-Sho sau Rau-Kusu [1, 2].

Arborele de camfor a fost exploatat în R. P. Chineză încă din antichitate. Camforul natural, (+)-camforul, care se obţine din lemn, are acţiune analeptică cardiacă şi respiratoare, antiseptică pulmonară, iar extern acţiune rubefiantă şi revulsivă, mai ales în dureri reumatice şi nevralgice. El găseşte o largă utilizare în industria celuloidului şi alte industrii. Pentru a se compensa concurenţa pe care o face astăzi camforul de sinteză, (±)-camfor, celui natural, se utilizează atît uleiul eteric rămas după separarea camforului, cît şi cel obţinut mai ales din frunze, pentru extragerea altor componenţi cum ar fi linalool, safrol, cineol, α-terpineol, întrebuinţaţi în parfumerie sau în semisinteza altor compuşi.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Tulpină şi ramuri (lemn şi scoarţă). Uleiul eteric brut, cuprinzînd toate componentele sale, aşa cum se obţine prin antrenarea cu vapori de apă a lemnului, este o masă vîscoasă, din care precipită repede (+)-camforul. Conţinutul lemnului în ulei eteric genuin, ca şi cantitatea de camfor care se obţine direct prin precipitarea lui din ulei, variază foarte mult în funcţie de varietatea fiziologică a speciei de la care provine, de originea geografică şi de vîrsta arborelui. Astfel, uleiul eteric de tip Hon-Sho, ce se obţine în cantitate de circa 2,5%, conţine peste 50% camfor precipitabil, pe cînd uleiul eteric de tip Yu-Sho, cu randament de 1—5% conţine numai 30—40% camfor, ce nu precipită direct [1, 4]. Uleiul eteric

Scanned with OKEN Scanner

rămas după separarea camforului este cunoscut sub numele de ulei de camfor. Repartiția uleiului eteric în tulpină și ramuri este diferită după grosimea lor; astfel la un arbore de 55—60 de ani s-a găsit următorul conținut de ulei eteric și camfor precipitabil, calculat în procente la planta uscată [28]:

ramuri subțiri	0,65%	ulei eteric	0,090%	camfor
ramuri groase	0,90%	ulei eteric	0,288%	camfor
ramuri lemnoase	2,30%	ulei eteric	0,828%	camfor
tulpină	2,80%	ulei eteric	1,038%	camfor

Cu privire la repartiția uleiului eteric și a camforului pe etaje se constată o scădere de la bază spre vîrful arborelui; astfel, în lemnul unui arbore de tip Hon-Sho în vîrstă de 120 ani s-au găsit următoarele valori [1, 29]:

la bază	2,24%	ulei eteric decamforat	și	1,73%	camfor
la 6,6 m	1,26%	ulei eteric decamforat	și	0,82%	camfor
la 12 m	0,81%	ulei eteric decamforat	și	0,48%	camfor
la 21 m	0,22%	ulei eteric decamforat	și	0,02%	camfor

Chiar și în interiorul tulpinii uleiul eteric este diferit repartizat, inelele de lemn exterioare fiind mai bogate decît cele dinspre centru [1].

Prin distilare fracționată se separă în funcție de temperatura de distilare, trei fracțiuni, denumite ulei de camfor alb (160—185°C), ulei de camfor roșu sau brun (210—250°C) și ulei de camfor albastru (220—300°C). Astfel, din uleiul de camfor brut de Hon-Sho se obține 50% camfor, 22% ulei alb de camfor, 20% ulei brun de camfor, 2% ulei albastru de camfor și 2—8% reziduu rășinos [1, 3]. Fracțiunile diferă de asemenea în componența lor de la o varietate fiziologică la alta. Uleiul alb de camfor de tip Hon-Sho, de ex., conține 20—25% cineol, iar în cele de tip Ho-Sho componentul principal este linaloolul [1, 3].

În general s-au semnalat în uleiul de camfor următoarele componente: (+) α-pinen, β-pinen, camfen, (+)-fenchen, felandren, dipenten, (+)-limonen, citronelol, borneol, α-terpineol, terpinenol-(1), terpinilester, alcool cuminic, alcool dihidrocuminic [1], 3,7-dimetil-octadien-1,7-diol -(3, 6) și 3,7-dimetiloctadien-1,5-diol-(3, 7) [5], eugenol, carvacrol, etilfenol, etilguaiacol, metileugenol, dihidroeugenol, cresol [1]. Safrolul constituie uneori componentul principal (45%) al uleiului brun de camfor [3]. Alți componenți oxigenați semnalați sînt: aldehidă acetică, propionică, izovalerianică, hexenal, hexanal, pentenal, piperonal, piperitonă, furfural și α-metilfurfural, precum și o serie de acizi ca acizii formic, acetic, propionic, izobutiric, izovalerianic, capronic, caprilic, lauric, miristic, oenantic, citronelic, piperonilic [1].

Fracțiunea de ulei albastru de camfor, care distilă la temperaturi de peste 215°, care constă mai ales din derivați sesquiterpenici, a fost intens cercetată în ultima vreme; s-au izolat următoarele componente: α-ilangen, α- și β-santalen, δ-cadinen, în cantități de peste 10% fiecare,

Scanned with OKEN Scanner

β-elemen, δ-guaien, calamenen, calacoren, α-humulen, cariofilen, γ-patchulenă [7], cadina-9,11, (12)-dien [8], 1,6-dimetil-4-izopropil-7,8-dihidronaftalină [7], și mai recent 2,3-metilen-dioxinaftalină [6], apoi 6% elemol, 10% guaiol, 13% α-cadinol, β-eudesmol (în urme), un eter fenolic, urme de miristicină [7] și două sesquiterpene noi, denumite camferenol și camferenonă, care par să fie derivați de 8 sau 9-izopentenilcamfor, precum și kusunol [9]. S-au mai găsit produse de dehidrogenare ale hidrocarburilor sesquiterpenice, dintre care principalul este S-guaiazulena, însoțită de vetivazulenă și 3,5,8-trimetilazuleno (6,5-b)-tiofen [7].

Analiza gaz cromatografică a rășinii neutre din uleiul decamforat, indică prezența unor alcani normali din seria C_{16}-C_{25} și izoalcani C_{17}-C_{23}, primii fiind predominanți [10].

În lemn s-a mai semnalat β-sitosterol [10], lignani ca *trans*-3-hidroxi-5,7-dimetoxi-3′,4′-metilendioxiflavan, *trans*-2-(3,4-dimetoxibenzil)-3-(3,4,5-trimetoxibenzil)-butirolactonă, dimetilmatairesinol și kusunokinin [32], precum și ciclopentenone ca 5-dodecanil-4-hidroxi-4-metil-2-ciclopentenonă [32].

Frunzele. Cele uscate conțin 0,23—3% ulei eteric [1, 11, 12, 16, 17]. Componența uleiului eteric se deosebește de aceea a lemnului și diferă de la o varietate fiziologică la alta. După componentul principal al uleiului eteric din frunze s-a făcut o clasificare a raselor chimice din cadrul speciei. De ex. *C. camphora* ssp. *formosana* var. *orientalis* cuprinde arborele de camfor, de cineol, de safrol, de linalool și arborele de sesquiterpene [1, 2]. Arborele de camfor conține 50% camfor în uleiul eteric al frunzelor, cel de cineol 50% cineol, cel de safrol circa 80% safrol, iar arborele de linalool peste 80% linalool [2], fiind surse importante pentru obținerea acestor compuși. Există însă rețineri în colectarea frunzelor, care se recoltează de obicei împreună cu ramuri tinere, defolierea repetată a arborelui ducînd la moartea lui [4].

Ceilalți componenți ai uleiului eteric, studiați mai ales în ultimul deceniu, variază și ei după proveniența, rasa chimică și vîrsta frunzelor. S-au găsit pînă la 10—15% hidrocarburi terpenice, ca α- și β-pinen, dipenten, camfen, cadinen, *p*-cimen, limonen, mircen, *cis*- și *trans*-ocimen [1, 13, 14, 15] și mai ales hidrocarburi și derivați sesquiterpenici ca: (—)-β-cariofilen, cariofilenoxid, humulen, (+)-β-sabinen, (—)-α-ilangen, (—)-β-elemen, β-bisabolen, farnesen, (+)-nerolidol [15, 16], 9-oxonerolidol, α-ciperonă, 9-oxofarnesol [16, 18], *cis*- și *trans*-trimetildodeca-1,7,10-trien-3-ol-9-onă [18]. Alți compuși oxigenați semnalați sînt: α-terpineol, (—)-terpinenol-(4), geraniol, citronelol, metilheptenonă, metilvinilcetonă, izovaleraldehidă, linalooloxid, mesitiloxid, hexanol, *cis*-3-hexenol, *cis*- și *trans*-2,6,6-trimetil-2-vinil-5-hidroxitetrahidropiran, metilizobutil-cetonă, (+)-tagetonol, (—)-*trans*-hotrienol [13, 14, 15].

În afară de ulei eteric, frunzele mai conțin parafine C_{16} pînă la C_{33} [19], palmitonă [20] și antociani, ca crisantemină, keracianină, licoricianină și peonină [21].

Fructele. Conțin 0,63—1,14% ulei eteric cu 30—43% camfor și 40—59% safrol [30].

Scanned with OKEN Scanner

Seminţele. Conţin ulei gras, cu 93% acizi saturaţi. Proporţia între tri-, di- şi monogliceridele saturate şi trigliceridele nesaturate este 80, 17, 1, respectiv 2% [22].

Seminţele conţin şi ulei eteric; din cele ale arborelui de tip Hon-Sho, s-a obţinut ulei eteric cu 50% camfor, 30% safrol şi 3% terpene [1, 23].

Rădăcina. Este foarte bogată în ulei eteric; s-au găsit valori între 1,5—6% [1, 2, 3, 24], cea mai bogată fiind rădăcina principală [1]. După rasa chimică uleiul eteric conţine mai mult sau mai puţin camfor (6—50%), dar este, în general, bogat în safrol (pînă la 60%) [1, 2].

Alcaloizi izochinolinici semnalaţi în ultimul timp în diverse specii ale genului *Cinnamomum* au fost găsiţi şi în rădăcina arborelui de camfor, şi anume laurolitsină şi reticulină [25].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Conţinutul în ulei eteric, camfor şi alte componente variază foarte mult în decursul dezvoltării plantei. Spre deosebire de părerile mai vechi [26], se pare că celulele cu ulei eteric şi camforul se formează deja în timpul germinaţiei [27]. Conţinutul în ulei eteric creşte odată cu dezvoltarea plantei, fiind după 26 zile de la germinaţie în frunze şi tulpiniţe de 0,63%, în rădăcină de 0,20% iar după 190 zile, de 0,69 respectiv 0,31% [1]. Uleiul eteric din plantele tinere conţine mult safrol [1, 31]. Mai tîrziu, conţinutul în safrol din partea aeriană scade în detrimentul camforului, dar creşte în rădăcină [1, 28]. În tulpină şi frunze componenţa uleiului eteric se modifică apoi în mod diferit după rasa chimică.

Urmărindu-se variaţia unor derivaţi fenolici în frunze s-a constatat că raportul aldehidă siringică/vanilină creşte cu dezvoltarea frunzelor, în timp ce raportul 4-hidroxibenzaldehidă/vanilină scade [31].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Conţinutul în ulei eteric şi camfor variază în funcţie de anotimp. Astfel, frunzele de primăvară de la arbori de 8—12 ani sînt mai bogate în camfor (1,72%) decît cele de vară (1,46%). La fel şi ramurile de primăvară sînt mai bogate în camfor decît cele de vară, 2,14% respectiv 1,22% [29, 30]. Conţinutul în ulei eteric este, în general, mai mare vara decît iarna [1, 30].

S-au făcut experienţe cu plantule crescute în diferite condiţii de lumină (normală şi redusă la 20% zi lumină). S-a constatat că lumina redusă duce la scăderea conţinutului în ulei eteric de la 0,52 la 0,27%. Conţinutul în camfor al uleiului eteric din plantulele crescute în condiţii de lumină normală a fost cu 7% mai ridicat decît cel din plantele luminate mai puţin; pe de altă parte în plantele cu zi lumină redusă a crescut conţinutul uleiului eteric în safrol cu 13,5% [30].

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „*Die Ätherischen Öle*", Akademie Verlag, Berlin, vol. V, 1959, p. 46.
2. N. HIROTA, *Mem. Ehime Univ.*, Sect., II, *3*, 1 (1958).
3. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol.IV, 1950, p. 228; *Amer. Perfum.*, **84**, 51 (1969).
4. B. H. KINGSTON, *Perfum. Record.*, **57**, 356 (1966).
5. D. TAKAOKA şi M. HIROI, *Phytochemistry*, **15**, 330 (1976).
6. H. YAMAGUCHI et al., *Yakugaku Zasshi*, **95**, 477 (1975).
7. SH. HAYASHI et al., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **41**, 234, 1465, 2182 (1968).
8. M. ARAKI et al., *Nippon Kagaku Zasshi*, **87**, 63 (1966).
9. H. HIKINO et al., *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 5069; *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **16**, 832 (1968); **19**, 87 (1971).
10. S. KOKKI et al., *Kami-pa Gikyashi*, **18**, 492 (1964).
11. A. MAUREL, *C.R. Acad. Agr. France*, **48**, 837 (1962).
12. N. HIROTA et al., *Mem. Ehime Univ.* Sect. II, Ser. C, *5*, 13 (1964).
13. N. HIROTA şi M. HIROI, *Perfum. Record.* **58**, 364 (1967); *Amer. Perfum.*, **84**, 31 (1969); *Mem. Ehime Univ.*, Sect. II, Ser. C, *5*, 9 (1965); *5*, 1 (1966).
14. T. YOSHIDA, „Mezhdunar Kongr. Efirnym Maslam (Mater.) 4th", 1968, **1**, 123 (1971).
15. T. YOSHIDA et al., *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)*, **33**, 343 (1969).
16. M. HIROI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **40**, 1003, 2689 (1967); *Chem. Lett.*, **1972**, 1213.
17. A.K.S. BARMAH, *Indian J. Pharm.*, **37**, 39 (1975).
18. M. HIROI şi D. TAKAOKA, *Nippon Kagaku Kaishi*, 48, 762 (1974).
19. H. KOMAE şi N. HAYASHI, *Phytochemistry*, **10**, 3310 (1971).
20. N. HAYASHI şi H. KOMAE, *J. Indian Chem. Soc.*, 48, 288 (1971).
21. K. YOSHITAMA et al., *Shokubutsugaku Zasshi*, **85**, 303 (1972).
22. J. M. MATHUR, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **49**, 80 (1972).
23. K. KAFUKU et al., *J. Chem. Soc. Japan*, **54**, 324 (1933).
24. U. W. WOLCHOWSKAJA, *Oel-und Fett-Ind.*, **22**, 14 (1956).
25. M. TOMITA şi M. KOZUKA, *J. Pharm. Soc. Japan.*, **84**, 365 (1964).
26. A. TSCHIRCH, *Arch. Pharm.*, **240**, 257 (1902).
27. T. YAHAGI, „Scientific Papers of the Central Research Inst. of. Gov. Monop., Bureau of Japan, nr. 23, Tokyo, 1928.
28. D. SADGOPAL, *Soap. Perfum. Cosmet.*, **33**, 159 (1960).
29. S. C. HOOD, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 552 (1917).
30. Y. FUJITA et al., *Nipon Kagaku Kaishi*, **46**, 17 (1972); **47**, 639 (1973); **48**, 697 (1974).
31. J. TANAKA şi M. MIYAZAKI, *Mokuzai Gakkaishi*, **18**, 513 (1972).
32. D. TAKAOKA et al., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **50**, 2821 (1977); *Phytochemistry*, **18**, 488 (1979).

Scanned with OKEN Scanner

CINNAMOMUM ZEYLANICUM Blume

Sub numele de scorţişoară se înţelege scoarţa provenită de la diferite specii din genul *Cinnamomum*. Drogul oficinal, scorţişoara de Ceylon, provine de la specia *Cinnamomum zeylanicum* Blume *(Cinnamomum ceylanicum* Nees. sau Breyne) *(Lauraceae)*. Oficinală este uneori şi scorţişoara de China, care se obţine de la specia *Cinnamomum cassia* Blume *(Cinnamomum aromaticum* Nees.).

C. zeylanicum este un arbore de 10—15 m înălţime, foarte ramificat, cu frunze persistente, originar din India occidentală şi insula Ceylon, unde se şi cultivă. A mai fost introdus în cultură în alte regiuni tropicale ca insulele Seychelle, Madagascar, Malayesia, Antile. Arborele se taie astfel ca să formeze tufe robuste, cu numeroşi lăstari. Se recoltează scoarţa ramurilor şi a tulpinilor la 3—4 ani după tăiere, de regulă, în sezonul ploios, pentru a se putea detaşa uşor scoarţa de pe lemn. Înainte de a fi supusă uscării scoarţa este raclată de suber şi o parte din parenchimul cortical. Drogul *Cortex Cinnamomi zeylanici* este o scoarţă subţire, de 0,25—0,50 mm, de culoare roşie-brună, cu miros plăcut caracteristic. Prin antrenare cu vapori de apă se obţine uleiul eteric oficinal.

C. cassia este un arbore ceva mai înalt, originar din sudul R. P. Chineze unde se şi cultivă. Se recoltează scoarţa de la arbori de 6—10 ani şi se raclează superficial suberul, aşa încît scoarţa păstrează o mare parte din suber, caracter prin care se deosebeşte de scorţişoara de Ceylon. Uleiul eteric obţinut prin antrenare cu vapori de apă are compoziţie chimică similară cu aceea a uleiului eteric din scorţişoara de Ceylon, avînd totuşi anumite particularităţi cantitative şi chiar calitative.

Scorţişoara este unul din cele mai vechi şi apreciate condimente, cu însuşire tonică, stimulantă, aromatică. Uleiul eteric are acţiune stimulantă asupra sistemului nervos central, antiseptică şi aromatizantă.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Scoarţa

Substanţe anorganice. Scoarţa uscată la aer are un conţinut în cenuşe de 3,5—8% din care 1/3 solubilă şi 2/3 insolubilă [1]. Scoarţa este relativ bogată în oxalat de calciu (2,5—6,6%) [2]. În scoarţa de *C. cassia* s-au găsit 11,1 mg% B [3].

Compuşi organici. Calitatea drogului depinde în primul rînd de conţinutul în ulei eteric, care se situează între 0,8 şi 4% [4, 5, 6, 7].

Scanned with OKEN Scanner

Acest conținut crește de la bază spre vîrful arborelui și este mai mare în scoarța mai subțire decît în cea groasă [26]. Uleiul eteric este mai greu decît apa, de culoare la început gălbuie care treptat trece în brun. Componentul principal este aldehida cinamică, izolată încă în prima jumătate a secolului trecut [8]. Cantitatea acesteia variază în funcție de originea uleiului eteric; în cel din scorțișoara de Ceylon conținutul este de 42—76% [4, 6, 9, 10, 11]. Uleiul eteric din scorțișoara de China este mai bogat în aldehidă cinamică (80—90%) [4, 10].

În afară de aldehidă cinamică uleiul eteric din scorțișoară de Ceylon mai conține alți compuși oxigenați: 1—10% eugenol [4, 6, 10, 11], 5—14% camfor [4, 11] 2,0—2,7% (—)-linalool, terpineol, aldehidele benzoică, cuminică, nonilică, cinamică, hidroxicinamică [4, 10], furfural, metil-n-amilcetonă (care contribuie la finețea mirosului), izobutirat de linalil [4], benzoat de benzil [12] și acetat de cinamil [11]; cantitatea acetatului de cinamil variază după proveniența uleiului eteric, cel din Sri Lanka conține circa 3%, pe cînd în cel provenit din Ghana s-au găsit peste 23% [11].

Uleiul eteric din scorțișoară de China, spre deosebire de cel de Ceylon, nu conține eugenol, nici linalool [4, 10], în schimb conține acizi ca acidul cinamic, benzoic, salicilic și acizi grași superiori [4], aldehidă salicilică și metilsalicilică [4, 14], aldehidă *o*-metoxicinamică [13]. Aceasta din urmă are acțiune antifungică [24].

Îndepărtarea straturilor superficiale ale scoarței de *C. cassia* în timpul recoltării îmbunătățește calitatea uleiului eteric [26].

S-au mai găsit în uleiul eteric de scorțișoară hidrocarburi terpenice ca α-pinen, α- și β-felandren, *p*-cimen, cariofilen și urme de limonen [4].

Scoarța mai conține celuloză 20—35%, amidon 20—26%, pentozani 10—15%, pectine 1,8—4,4%, glucide simple 0,3—1,4% (calculat ca zahăr invertit), ulei gras 0,5—3%, taninuri [1]. Scorțișoara de China este mai bogată în taninuri (5%) decît scorțișoara de Ceylon (2%). Taninul din scorțișoara de China, studiat mai recent, s-a dovedit a fi un tanin condensat de tip flavonoidic, unitatea polimerului fiind 5,7,3',4'-tetrahidroxiflavan-3,4-diolul. Nu s-au găsit proantocianidine libere, nici derivați polifenolici ai acidului benzoic sau cinamic [15]. Este semnalată în scorțișoară prezența unei substanțe cu efect inhibitor asupra tripsinei [16].

Mai recent s-au găsit în scoarța mai multor specii ale genului *Cinnamomum* o serie de alcaloizi izochinolinici [23], iar în scorțișoara de China o diterpenă de un tip nou denumită cincasiol [25].

Frunzele. Conțin, de asemenea, ulei eteric, dar în cantitate mai mică (0,6—1,8%) [4, 9]. Componentul principal al uleiului eteric este eugenolul, 70—92% [4, 9, 11, 17], pe lîngă care se mai află 3,5% *o*-metileugenol [17], 0,1—2% aldehidă cinamică [4, 11, 17], aldehidă benzoică și coniferilică, benzoat de benzil [17, 18], acetat de cinamil [11], (—)-linalool [4, 18], safrol [4] și hidrocarburi terpenice ca α-pinen (2,2—4%), α- și β-felandren (0,37%), cariofilen (4—6,7%) [4, 17, 18], *p*-cimen (0,44%) [17, 18], izocariofilen, humulen [18], precum și alte

Scanned with OKEN Scanner

componente care variază după proveniență [4]. Spre deosebire de uleiul eteric din scoarță și rădăcină, cel din frunze conține α-ylangen și cinamat de etil și metil [12].

Uleiul eteric din frunzele de *C. cassia* conține mai ales aldehidă cinamică, aldehidă *o*-metoxicinamică, acid cinamic și esteri [21]. Într-un ulei eteric provenit din Nigeria, componentul major (92,2%) a fost benzoatul de benzil, aldehida cinamică găsindu-se în cantitate de numai 4,2% [22].

Uleiul eteric din frunze fiind mult mai ieftin, se utilizează de multe ori la falsificarea uleiului din scoarță; falsificarea se decelează prin determinarea conținutului în eugenol, care nu trebuie să depășească 10%.

Florile. Cele uscate la aer conțin circa 10% apă și 4,3% cenușe, 29,5% celuloză, 6,9% pentozani, 2,3% amidon, 2,3% glucide reducătoare și circa 1,5% ulei eteric [1] care conține în medie 4,5% aldehidă cinamică [19].

Fructele. În ele s-au găsit antociani [20].

Rădăcina. Scoarța conține și ea ulei eteric incolor, mai puțin dens decît sînt cele extrase din scoarța tulpinii, frunze și flori. Componentul principal este camforul, peste 80% [4, 11]; mai conține circa 8% aldehidă cinamică [4, 11], eugenol, safrol, cineol [4], 4-terpinen-1-ol (care nu se găsește în celelalte uleiuri eterice ale plantei [12]) și hidrocarburi terpenice ca pinen, dipenten, felandren, cariofilen [4].

Bibliografie

1. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK și J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 346, 406.
2. J. HENDRICK, *Z. Unters. Lebensm. Genussm.*, **15**, 45 (1908).
3. N. DUTTA și C. QUASSIM, *Indian J. Chem.*, **6**, 566 (1968).
4. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie-Verlag, Berlin, vol. V, 1959, p. 2.
5. H. O. MEEK și F. G. SALVIN, *Quart J. Pharm. Pharmacol.*, **10**, 483 (1937).
6. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. IV, 1950, p. 227.
7. H. WEISS, *Z. Unters. Lebensm. Genussm.*, **62**, 500 (1931).
8. J. DUMAS și E. PÉLIGOT, *Liebigs Ann. Chem.*, **12**, 24 (1834); **14**, 50 (1835).
9. S. TALALAJ, *W. African Pharmacist*, **9**, 10 (1967).
10. A. HERISSET et al., *Plant Med. Phytother.*, **8**, 161 (1974).
11. J. E. ANGMOR et al., *Planta Med.*, **21**, 416 (1972); **35**, 342 (1979).
12. R. O. B. WIJESEKERA et al., *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 1211 (1974).
13. R. C. DARLINGTON și B. V. CHRISTENSEN, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **33**, 298 (1944).
14. F. D. DODGE și A. E. SHERNDAL, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 1055 (1915); **10**, 1005 (1918).
15. L. BUCHALTER, *J. Pharm. Sci.*, **60**, 144 (1971).
16. Y. FURUSAWA et al., *Nippon Kagaku Kaishi*, **47**, 359 (1973).
17. A. BHRAMARAMBA și S. MAHBOOB, *Perfum. Record.*, **54**, 30 (1963).
18. A. BHRAMARAMBA și G. S. SIDHU, *Perfum Record.*, **54**, 732 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

19. J. HANUS, Z. *Unters. Lebensm. Genussm.*, **7**, 669 (1904).
20. N. ISHIKURA, *Bot. Mag.*, **88**, 41 (1975).
21. M. A. CHOWDHURY și W. D. WILLIAMS, *J. Pharm. Pharmacol.*, **16**, 347 (1964).
22. G. B. LOCKWOOD, *Planta Med.*, **36**, 380 (1979).
23. E. GELLER și R. E. SUMMONS, *Austral. J. Chem.*, **23**, 2095 (1970).
24. S. MOROZUMI, *Shinkin to Shinkinsho*, **19**, 172 (1978).
25. T. NOHARA et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 1969, 2682 (1980).
26. S. K. UHLIG, *Wiss. Z. TU, Dresden*, **26**, 533 (1977).

Scanned with OKEN Scanner

COFFEA ARABICA L.

Dintre numeroasele specii de *Coffea,* toate originare din Africa, cea mai răspîndită în cultură este specia *Coffea arabica* L. *(C. vulgaris* Moench) *(Rubiaceae),* care furnizează circa 90% din producția mondială de boabe de cafea. Această specie, originară de pe platourile înalte din Etiopia, este un arbust de 5—6 m înălțime, cu frunze persistente și fructe drupe ovoidale, la început verzi, iar la maturitate roșii. *C. arabica* se cultivă astăzi în numeroase regiuni tropicale din Africa, America, Asia și Indonezia, totdeauna la altitudine. Ca urmare a îndelungatei sale cultivări, s-au format numeroase varietăți și soiuri; cele mai cunoscute varietăți sînt var. *typica,* cultivată mai ales în Brazilia, var. Bourbon și var. Mokka, cultivate cu precădere în țările arabe și India, var. Maragogype, cultivată în America Latină ș.a.

O altă specie de *Coffea* care prezintă importanță pentru producția de cafea este *Coffea canephora* Pierre, în special var. *robusta (Coffea robusta),* care se cultivă mai ales în regiunea ecuatorială din vestul Africii și în Indonezia, la altitudini joase.

Utilizare găsesc semințele, *Semen Coffeae,* numite popular boabe de cafea. Fructele recoltate în stadiul de deplină maturitate, sînt supuse unor procedee de prelucrare pe cale umedă sau uscată, în scopul îndepărtării mezocarpului cărnos și a endocarpului pergamentos, produsul final fiind semințele crude sau verzi. Ele sînt supuse torefierii la 185—250°C; prin această operație se detașează tegumentul seminal și se formează culoarea și aroma, caracteristice boabelor prăjite.

În scop medicinal, cafeaua este recomandată pentru acțiunea ei stimulantă centrală, în deficiențe cardiace și respiratorii, precum și în intoxicații cu opiacee. Pe de altă parte cafeaua este consumată ca băutură aromată, stimulentă și euforizantă. Semințele servesc și la obținerea cofeinei.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Semințele

Substanțe anorganice. Umiditatea semințelor crude variază între 8—12%, scăzînd la torefiere pînă la 2—3%. Semințele crude conțin 3,2—5% cenușă [1, 2] și circa 0,10% cenușă insolubilă în HCl diluat. Cenușa este bogată în K (30%); conține 4—6% Mg, 2—3% Ca, 0,01—0,10% Na precum și Fe, Cu, Mn, Zn, Rb, Sr, V, Co, Ni, Ba și B [1—4]. Substanțele minerale variază calitativ și cantitativ după varietate și proveniență [4]; în unele din ele s-au găsit și cantități mici de F (2,7—

Scanned with OKEN Scanner

24,3 mg% [5, 6]. Semințele torefiate conțin practic aceeași cantitate de cenușă (3,7—4,61%) [7]; s-a observat că conținutul în F scade cu circa 25% [6].

Substanțele minerale au o solubilitate diferită în apă; în timpul infuzării semințelor torefiate măcinate se extrage aproape tot K, 2/3 din Mg, 1/2 din Na, Ca și Mn [3] și circa 1/3 din F [6]. Se consideră că buna calitate a boabelor respectiv a cafelei este corelată cu un conținut mai ridicat în cenușe, care să cuprindă un procent mai mare de Zn, Mn, Mg și Rb, dar mai mic de Na și K [4].

Compuși organici. Principalii compuși organici care determină acțiunea stimulentă centrală a cafelei, sînt bazele purinice. Dintre acestea predomină cofeina, a cărei cantitate variază după specie și varietate [8], în semințele crude de *C. arabica* între 0,9—2% [2, 9—11]. Semințele de *C. robusta* sînt mai bogate în cofeină, conținutul putînd ajunge pînă la 3% [11]. În semințele crude cofeina se găsește combinată cu acidul clorogenic; complexul considerat a fi un clorogenat de K și cofeină, a fost izolat sub formă cristalină încă în secolul trecut [1]. Mai recent structura complexului a fost studiată prin metode moderne [12].

Cofeina este însoțită de cantități mici de adenină (2,2 mg%), guanină, xantină și hipoxantină (toate mai puțin de 2 mg%) [9] precum și de teofilină (0,62 mg%) și teobromină (0,15—0,25 și chiar 1,85 mg%) [13, 14]. După unii autori teofilina și teobromina nu ar fi genuine, ci s-ar forma în decursul extragerii bazelor purinice datorită demetilării cofeinei [15]. În timpul torefierii semințelor cofeina se eliberează din combinația ei cu acidul clorogenic și parțial — în funcție de gradul de torefiere — se volatilizează [17]. Conținutul semințelor torefiate în cofeină variază între 1—1,64% [7].

A fost izolat din semințe și purificat acid ribonucleic [16]. Un compus azotat caracteristic pentru semințele de *Coffea* este trigonelina (cofearina), a cărei cantitate variază între 0,23—1,175% [11, 18—21] și care este localizată mai ales în miezul seminței, tegumentul seminal conținînd cantități mai mici [18]. Prin conservarea mai îndelungată a semințelor conținutul în trigonelină scade [22]; pierderi au loc și în timpul torefierii, cantitatea rămasă fiind sub 1% [2, 23]. La torefiere trigonelina se descompune parțial în acid nicotinic (niacină) și nicotinamidă, astfel încît acidul nicotinic care se găsește în semințele crude numai în cantitate de 1—2 mg% [18, 24, 25], ajunge în cele torefiate la valori de 20 ori mai mari (pînă la 50 mg%) [5, 23, 25, 26]. În semințe se găsește colină (84,7 mg%) [18], care sporește în timpul conservării și torefierii, datorită probabil descompunerii lecitinei [10]. S-au mai izolat trei poliamine, putrescina, spermina și spermidina, care se descompun în timpul torefierii [56].

Conținutul semințelor în aminoacizi liberi și spectrul acestora variază după specie și varietate. Se afirmă că analizarea lor ar permite identificarea originii botanice a semințelor crude sau torefiate [27, 28]. Aminoacizii liberi găsiți în diferite varietăți sînt în ordinea descrescîndă a cantităților în care apar: acid glutamic, acid aspartic, asparagină, alanină, prolină, serină, fenilalanină, tirozină, histidină, arginină, lizină, leucină, izoleucină, glicină, valină; a fost semnalată și prezența treoninei și metioninei [29, 30].

Scanned with OKEN Scanner

Conţinutul în proteine variază între 10—15% [2, 31]. Unele proteine au masa moleculară relativ mică şi sînt solubile în apă [32]. Dintre aminoacizii care intră în componenţa proteinelor se găsesc în cantitate mai mare lizina, histidina, triptofanul [31], cistina şi cisteina [33].

În timpul torefierii proteinele şi aminoacizii suferă transformări [34]. Lizina dispare complet, iar fenilalanina apare chiar atunci cînd nu se găseşte în seminţele crude [29]; creşte conţinutul în acid glutamic [35] şi scade cel în metionină şi cisteină [31]. Acidul humic care este prezent în seminţele crude numai în urme, devine un component caracteristic al seminţelor torefiate [36]; la construcţia acidului humic participă cu 3,5—4,2% compuşi azotaţi, din care 1/4—1/3 sînt aminoacizi, cel major fiind acidul glutamic însoţit de cantităţi mai mici de acid aspartic, glicină, prolină şi leucină [37]. Aminoacizii participă şi la formarea complexului de compuşi, care colorează seminţele torefiate în brun-închis; din acest complex a fost izolată o fracţiune peptidică care conţine alanină, glicină, acid glutamic şi histidină [38].

A fost pusă în evidenţă prezenţa în seminţele crude a numeroase enzime, ca oxidaza acidului clorogenic, a cărei activitate variază cu maturarea seminţelor [39], α-galactozidaza, activitatea căreia sporeşte cu 50—75% în timpul germinării seminţelor [40, 41], β-fructofuranozidază [41], fenolaze, tirozinază, lacază [42], malatdehidrogenază [43] ş.a.

Un alt grup de compuşi caracteristici pentru seminţe sînt acizii fenolici şi depsidele lor. Acizii clorogenici, izolaţi încă în secolul trecut sub formă cristalină, au fost consideraţi multă vreme ca fiind taninuri şi denumiţi acid cafeotanic [1]; cantitatea în care se găsesc variază după specie şi varietate, fiind în cazul seminţelor de *C. arabica* de 5—9% [11, 17, 44—48]. Seminţele de *C. robusta* sînt ceva mai bogate în acizi clorogenici [11, 49, 50]. Au fost izolaţi şi caracterizaţi următorii acizi fenolici şi depsidele lor: acid clorogenic (acid 3-cafeilchinic), acid neoclorogenic (acid 5-cafeilchinic) [44, 46, 51, 52], acid criptoclorogenic (acid 4-cafeilchinic) [52, 53], acid izoclorogenic [44, 46], trei acizi feruloilchinici [44, 51], acid cumaroilchinic [51] şi acid 4,5-dicafeilchinic [54]. Cercetări mai recente asupra acidului izoclorogenic au arătat că este de fapt un amestec de trei acizi dicafeilchinici (acizii 4,5-, 3,4-, şi 3,5-dicafeilchinici [52, 55]), la care s-ar mai asocia un amestec de 3'-metileteri ai acidului 3,5-dicafeilchinic [52]. S-au mai izolat din seminţe mici cantităţi de acid cafeic (0,7%) [2] şi acid ferulic [44], ambii în stare liberă. După unii autori acizii clorogenici din seminţele crude ar fi factori alergenici [45], observaţie care n-a putut fi însă confirmată [52].

Analize efectuate asupra a numeroase probe de seminţe şi de cafea de diferite calităţi, n-au putut stabili o corelaţie certă între conţinutul seminţelor în acizi fenolici şi calitatea lor, deşi seminţele de calitatea cea mai bună au avut conţinutul cel mai mare în acizi clorogenici [56].

În timpul torefierii, conţinutul în acizi clorogenici scade, de la 5,20—8,99% la 2,11—4,06% în funcţie de gradul de torefiere [17, 47]. Prin torefiere timp de 3 minute la 280°C a fost constatată o descompunere de 70% a acizilor clorogenici [57]; cei mai rezistenţi la torefiere sînt acizii clorogenic, neoclorogenic şi criptoclorogenic [52]. Acizii clorogenici contribuie la formarea pigmenţilor bruni [132].

Scanned with OKEN Scanner

În afară de acizi fenolici, semințele conțin și alți acizi organici; s-au găsit cantități mici de acid oxalic, citric și malic [58].

Semințele crude de *C. arabica* conțin 0,08—0,013 mg% scopoletină, cele de *C. robusta* 0,025—0,039 mg% [59].

Numeroasele glucide prezente în semințe formează mai mult de jumătate din substanța uscată. Monoglucidele, în cantitate de 5,3—9,3%, sînt reprezentate în primul rînd prin glucoză și fructoză [29]. Oligoglucidele, în cantitate de 1,82—4,37% [60], cuprind zaharoză, rafinoză și stahioză [41, 60, 61]. Aceste glucide sînt prezente în toate varietățile celor două specii *C. arabica* și *C. robusta* [41]. Cantitatea de zaharoză din semințele de *C. arabica* și de *C. robusta* este de circa 90 ori și respectiv 40 de ori mai mare decît cea de rafinoză; cantitatea de stahioză întrece la ambele specii cu 1,5 ori pe cea de rafinoză. În decursul germinării semințelor conținutul în zaharoză scade la mai puțin de jumătate, iar stahioza și rafinoza dispar complet [41].

Cantitativ cele mai importante glucide sînt poliglucidele, ele formînd 46,8—59,2% din greutatea semințelor [62]. Se pot distinge mai multe fracțiuni de poliglucide; cea hidrosolubilă, care reprezintă 7,5—8,9% din total și considerată că ar forma împreună cu oligoglucidele cam 20% din greutatea semințelor [63], este construită din galactoză, arabinoză, manoză [60, 62] și urme de acizi uronici [60], cea solubilă în alcalii (2,1—4,8%) din manoză (95,0—95,5%) și galactoză (3,5—5%), iar fracțiunea insolubilă în alcalii (36,2—45,6%) din manoză (61—63%), glucoză (19—21%), galactoză (16—18%) și arabinoză (2—3%) [62]; fracțiunea de poliglucide solubilă în soluție acidă (2N HCl), care reprezintă 0,9% în semințele de *C. arabica* și 1,5% în cele de *C. robusta*, este constituită din arabinoză (30%), manoză (29%), galactoză (19%) și ramnoză (10%) și se deosebește de cea solubilă în apă prin participarea ramnozei [64].

Aplicînd diferite metode de separare, alți autori au izolat din semințe și au caracterizat un β-D-manan, considerat a fi poliglucida principală [65—67], un glucan (probabil celuloză, 5%) și un arabinogalactan (2 : 5), cu structură elucidată [61, 66], un glucogalactomanan [61] și un manoarabinogalactan, solubil în apă fierbinte [68]. Semințele nu conțin amidon.

Din cele arătate rezultă că semințele conțin un complex de poliglucide intens cercetat, îndeosebi în vederea unei mai bune înțelegeri a rolului ce le revine în procesul de torefiere. De fapt, prin torefiere toate glucidele suferă modificări profunde, contribuind în mare măsură prin produșii lor de transformare la formarea aromei și a culorii brune a semințelor torefiate [35, 132, 133]. Glucidele simple scad la torefiere pînă la 1,1-1,9% [29]; poliglucidele suferă degradări și modificări structurale [68]. Componenta cafelei torefiate denumită „dextrine" este probabil un polimer format din manoză, galactoză și arabinoză [35]. Între conținutul total al semințelor în glucide reducătoare, oligoglucide și poliglucide și calitatea lor nu s-a putut însă stabili vreo corelație [56].

Cantitatea de ulei gras din semințele crude se situează în funcție de varietate între 10,2—16,7% [8, 11, 69, 70, 71]. Semințele speciei *C. robusta* sînt mai sărace în ulei gras (6,50—9,10%) [11, 71, 72]. Acizii grași participanți sînt în ordinea descrescîndă a cantității lor, acizii lino-

Scanned with OKEN Scanner

leic (33,85—46,3% din totalul acizilor), palmitic (30,7—46%), oleic (7,6—14,3%), stearic (6,5—9,3%), arahidic (2,7—5,65%), linolenic (1,1—1,7%), behenic (0,1—4,05%) [70, 71, 73, 74—78]. S-a mai semnalat prezenţa unor cantităţi mici sau urme de acid miristic [70, 74—76, 78], $C_{15:0}$ [75], $C_{16:1}$ [70, 74—76], $C_{17:0}$ [75, 76] şi $C_{20:1}$ [75].

Uleiul gras are un conţinut destul de ridicat de nesaponificabil (6—10%) [69, 79], din care s-au separat hidrocarburi parafinice din seria C_{10}—C_{35} [70], triterpenoide cu structură steroidică, cum sînt cicloartenol, 24-metilencicloartenol, cicloeucalenol, obtusifoliol, citrostadienol, 24-metilenlofenol, cît şi steroli, ca stigmasterol, sitosterol, campesterol, stigmastanol, campestanol, urme de colesterol şi colestanol [80], Δ^5-avenasterol, Δ^7-avenasterol şi Δ^7-stigmasterol [131]. Prezenţa lanosterolului, dihidrolanosterolului şi cafeasterolului semnalate de unii autori [2, 81] nu a putut fi confirmată [80]. Nesaponificabilul mai conţine diterpenoidele cafestol (cafesterol) şi kaveol [2, 77, 82, 83], care au fost găsite în uleiul gras — ca şi unii steroli — şi sub formă de esteri cu acizii palmitic, stearic, arahidic, behenic, oleic şi linoleic [77]. Un alt compus furokauranic, cafestol-2-onă, se găseşte sub formă glucozidată [130]. Diterpene, cum este atractilgenina, se găsesc în seminţele crude şi sub formă glicozidată [38b, 130].

Din ceara de pe suprafaţa seminţelor a fost izolată, în timpul din urmă, o fracţiune de hidroxitriptamide cu unii acizi graşi (50—100 mg%); s-au identificat 5-hidroxitriptamida acidului arahidic (48% din totalul de triptamide), a acidului behenic (48%) şi a acidului lignoceric (4%) [84]. Fiind foarte sensibile la lumină şi aer, cantitatea procentuală în care se găsesc aceste triptamide poate constitui un criteriu în aprecierea prospeţimii seminţelor [83, 84]; pe de altă parte, existînd indicaţii că sînt dăunătoare bunei funcţionări a stomacului şi ficatului, s-a propus îndepărtarea lor din seminţele crude [85].

În decursul torefierii gliceridele uleiului gras nu suferă decît puţine modificări [83]. Conţinutul seminţelor în ulei gras rămîne practic acelaşi (11,4—17,5%) [7], dar creşte puţin cantitatea de acizi graşi liberi de la 11,9% la 13,4% şi scade cea de peroxizi, aceştia din urmă transformîndu-se în derivaţi carbonilici volatili [86]; dintre nesaponificabile, numai diterpenoidele sînt afectate [83]. În general, modificările lipidelor în timpul torefierii sînt de importanţă minoră şi nu influenţează gustul şi calitatea produsului torefiat [86].

În afară de acidul nicotinic (vitamina PP) semnalat mai sus, seminţele crude mai conţin alte vitamine, cum sînt tiamina (vitamina B_1), liberă şi sub formă de ester fosforic, tiocromul şi substanţe flavonice de tip vitamină P (bioflavone). La torefiere creşte cantitatea de acid nicotinic în urma scindării trigonelinei; tiocromul şi vitamina P relativ rezistente, se regăsesc parţial, iar tiamina nu persistă decît în urme [26].

Au fost căutate în seminţe şi în produsele comerciale obţinute din acestea, hidrocarburi polinucleare aromatice cu acţiune cancerigenă. În cercetările care au cuprins un număr mare de seminţe de diferite proveniente nu au putut fi detectate nici urme de hidrocarburi cancerigene, excepţie făcînd o singură probă la care s-a găsit în tegumentul seminal şi în cărbunele de cafea 0,015 mg% şi respectiv 0,028 mg% 3,4-benzpiren [89]. Ulterior, alţi cercetători au comunicat că au identificat în uleiul

gras al semințelor crude urme de 3,4-benzpiren, iar în cele torefiate, pe lîngă urme de 3,4-benzpiren și urme de piren și fluoranten [87, 88].

Semințele crude sînt lipsite de substanțele de aromă care caracterizează semințele torefiate [90]; aroma este dată de compuși care se formează în decursul torefierii din glucide și alți componenți ai semințelor crude; prin metode cromatografice s-au semnalat pînă în prezent circa 470 compuși [92], care cuprind aldehide, cetone, dicetone, alcooli, acizi, eteri, esteri, fenoli, eteri fenolici, hidrocarburi alifatice aliciclice și aromatice, derivați furanici și tiofenici, amine, nitrili, piroli, pirazine, dehidropirazine, metoxipirazine, piridine, tiazoli, oxazoli, metilchinoxaline etc. Substanțele de aromă de importanță majoră par să fie derivații furanici și tiofenici [46, 91—96].

Frunzele

Substanțe anorganice. În cenușa frunzelor (5%) [1] s-au identificat următoarele elemente: N, K, P, Mg, Ca, B, S, Cu, Fe, Mn, Mo și Zn. Între conținutul în N și K, K și P, Mg și P, s-a putut stabili o corelație pozitivă, precum și una negativă între cel de K și Mg, K și Ca, N și B [97].

Compuși organici. Sînt prezente și în frunze baze purinice. Cantitatea de cofeină (0,5—1,42%) este mai mare în frunzele tinere decît în cele bătrîne [1, 98, 129], dar scade în general cu vîrsta plantei [99]. Frunzele foarte bătrîne, îngălbenite, conțin numai urme sau sînt chiar lipsite de cofeină [98], ea fiind complet degradată; se consideră că produsul de degradare al cofeinei este alantoina, respectiv acidul alantoic, ambele identificate în frunze [100]. După date mai vechi, cofeina ar fi însoțită în frunze de cantități mici de xantină, hipoxantină și adenină [1]. Deși unii cercetători n-au putut confirma prezența în frunze a altor metilxantine în afară de cofeină [102], s-au izolat mai nou teobromină [101, 135], teofilină și paraxantină [135]. În frunzele unor specii de *Coffea* cultivate în Africa, cum este *C. liberica,* s-au semnalat în schimb derivați metilați ai acidului uric și anume acidul 0(2), 1,9-trimetiluric și 1, 3, 7, 9-tetrametiluric [103, 104]. Trigonelina este, ca și cofeina, prezentă în cantitate mai mare în frunzele tinere decît în cele bătrîne [98].

S-au găsit în frunze și acizii clorogenic, neoclorogenic și criptoclorogenic [53, 105]. În plantele tinere (2 ani) acidul clorogenic din frunze depășește — ca dealtfel și în alte organe ale plantei — conținutul în cofeină, care este legată în totalitatea ei de acest acid [105]. S-a pus în evidență și prezența acizilor cafeic liber [127, 135], *p*-hidroxibenzoic, vanilic, *p*-cumaric, ferulic [135]. Alți compuși polifenolici sînt flavonoidele quercetol, camferol și rutină [127] precum și scopoletină [135].

Dintre poliglucidele prezente în frunze s-au izolat și caracterizat hemiceluloză A și 4-O-metilglucuronoxilani [106]. A mai fost separat glucozamin-6-fosfatul [107].

În cerurile din cutină s-au identificat acizi monocarboxilici din seria C_{16}-C_{34}, acizi monohidroximonocarboxilici (C_{14}-C_{16}) și acizi monohidroxihexadeca-1,16-dioici; mai mult de 60% din totalul acizilor sînt acizi dihidroxihexadecanoici [108]. Compoziția cerurilor se modifică în decursul dezvoltării frunzelor [109].

Scanned with OKEN Scanner

Florile. Conţin 0,5—0,95% cofeină legată de acid clorogenic [1, 105, 110]. S-au identificat în flori, pe lîngă acid clorogenic, şi acizii neoclorogenic, criptoclorogenic, feruloilchinic şi un acid dicafeilchinic [53], precum şi fitosteroli şi glucide reducătoare [1], iar în bobocii florali acid abscisic [111]. Prin extragerea florilor cu eter de petrol s-a obţinut 0,103—0,270% concret, cu miros de iasomie, cu un conţinut de 35—42% ulei (eteric) absolut [90, 112]. Prin procedeul enfleurage florile cedează 0,4% ulei concret, cu miros aromat [113].

Fructele

Substanţe anorganice. Conţinutul în cenuşă al fructelor variază între 2,63—6,84% [1]. Cantitatea de N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Cu, B şi Mo sporeşte continuu din prima lună a formării fructelor pînă la coacerea lor, numai Zn şi Mn rămîn constante în ultimele trei luni înainte de coacere [114].

Compuşi organici. Fructele conţin cofeină, în cantitate mai mare în cele necoapte (1—1,3%), legată întotdeauna de acid clorogenic [1, 105, 110]. În pericarp conţinutul este de circa 0,30% [129]. În timpul dezvoltării fructelor cofeina se translocă din pericarp în seminţe [19].

Poliglucidele din pericarpul fructelor pot fi separate într-o fracţiune neutră (galacto-araban) şi alta acidă, o heteropoliglucidă care eliberează prin hidroliză galactoză, arabinoză, ramnoză, acid galacturonic şi urme de xiloză [115]. Pectina izolată din epicarp şi mezocarp [116], conţine 73% acid galacturonic, precum şi galactoză, arabinoză, ramnoză, xiloză, fucoză şi glucoză [117]. Alte glucide semnalate în fructe sînt zaharoza (2,37%), glucoză + fructoză (8,73%) şi manitol (2,2%) [1].

Pulpa fructelor mai conţine mici cantităţi de lipide (1,62%) şi acizi graşi liberi [1], colină (47,17 mg%) [18], polifenoloxidaze, precum şi factori protectori ai substanţelor de creştere [118].

Tulpina şi ramurile. Ramurile tinere, subţiri, conţin cantităţi mici de cofeină (0,15%) [98, 129]; în tulpină şi ramurile adulte cofeina apare numai în urme [1]. Sînt prezenţi în ramuri acizii clorogenic, neoclorogenic, şi criptoclorogenic, de care este legată cofeina [53].

Rădăcina. După date mai vechi, nu conţine cofeină, excepţie făcînd cele foarte tinere ale plantulelor [98]. Mai nou însă, s-a semnalat în scoarţa rădăcinilor de *C. robusta* teobromină şi urme de colină [101], iar în cele de *C. arabica* cofeină, teobromină, teofilină şi paraxantină [135]. Rădăcinile primare şi secundare conţin acizii clorogenic, neoclorogenic, criptoclorogenic, cafeic, *p*-hidroxibenzoic, *p*-cumaric, ferulic, vanilic, precum şi scopoletină [135].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Conţinutul frunzelor şi fructelor în cofeină nu este afectat semnificativ de intensitatea radiaţiilor solare [99]. Nu s-a observat vreo influenţă a condiţiilor climatice regionale sau a altitudinii asupra conţinutului seminţelor în acizi clorogenici [50].

Fertilizarea minerală cu N, P, K, Ca şi Mg nu pare să aibă un efect semnificativ asupra producţiei de seminţe [120], nici asupra conţinutului

Scanned with OKEN Scanner

lor în cofeină şi acizi clorogenici [119]. Îngrăşămintele minerale N, P, K influenţează însă compoziţia chimică a pericarpului fructelor şi conţinutul în unele elemente chimice a seminţelor; astfel, administrarea de N determină o creştere a conţinutului pericarpului în cofeină, iar la fertilizarea cu N şi P sporeşte conţinutul acestuia în Fe şi Mn şi cel al seminţelor în Mn; la fertilizarea cu N şi K s-a observat o sporire a Cu în seminţe [120].

Utilizarea unor leguminoase ca plante de acoperire a mărit conţinutul frunzelor în N, iar acoperirea lăstarilor cu frunze uscate a dus la o creştere în conţinutul de P, Ca şi Mg [134].

Stropirea frunzelor cu soluţie de kinetină (25—40 mg/l) a indus o mărire cu peste 40% a conţinutului lor în cofeină, efectul fiind mai pronunţat la frunzele tinere; cantitatea de cofeină revine însă la valoarea iniţială după 6 zile în frunzele bătrîne şi după 12 zile în cele tinere [121]. Tratarea plantei cu acid 2-cloretilfosforic (Ethrel) în perioada cînd fructele erau complet dezvoltate dar încă verzi a avut un efect favorabil, determinînd coacerea lor uniformă şi o producţie de seminţe de calitate mai bună, în timp ce aplicarea mai timpurie a tratamentului a dus la o coacere mai puţin uniformă a fructelor (cu 40% seminţe necoapte) şi la seminţe de calitate inferioară [122]. S-a constatat că Ethrelul nu influenţează semnificativ conţinutul fructelor şi seminţelor în acid ascorbic [123].

În seminţele crude, infectate cu fungii din genul *Aspergillus* s-au găsit cantităţi detectabile de alfatoxină B_1, ochratoxină A [124, 125] şi, în unele cazuri, sterigmatocistină [126]. În frunzele plantei atacată de ciuperca *Omphalia flavida* activează o enzimă produsă de parazit, care distruge acidul indolilacetic, determinînd căderea frunzelor [128]. Între conţinutul în acizi clorogenici ai frunzelor şi rezistenţa lor la rugină nu s-a observat vreo corelaţie [48].

Seminţele hibrizilor tetraploizi interspecifici dintre *C. arabica* şi *C. canephora* conţin o cantitate de acizi clorogenici intermediară între cea a părinţilor [48].

Bibliografie

1. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe" G. Fischer, Jena, 1931, p. 1169.
2. K. H. SLOTTA şi K. NEISSER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **71**, 2342 (1938); **72**, 133 (1939).
3. O. B. TSEREVITINOV et al., *Vop. Pitan.*, **30**, 85 (1972).
4. L. A. B. FERREIRA et al., „Colloq. Intern. Chim. Cofes, 1971", 5, 15, 51, 425 (1973).
5. J. L. TEPLY et al., *J. Agr. Food Chem.*, **5**, 375 (1957).
6. S. IWANO, *Nippo Shoku. Kog. Gakk.*, **12**, 2, 59 (1965).
7. V. SUBRAMAHNYAN et al., *Indian Cofea*, **18**, 185 (1954).
8. J. S. TANGO şi A. CARVALHO, *Bragantia*, **22**, 793 (1963).
9. H. MICHL şi F. HABERLER, *Monatsh. Chem.*, **85**, 779 (1954).
10. A. PEREIRA et al., *Garcia Orta*, **15**, 349 (1967).
11. G. LEHMAN, *Ernähr. Umsch.*, **18**, 43 (1971).
12. I. HORMAN şi R. VIANI, „Colloq. Intern. Chim. Cofes, 1971", 5, 102 (1973).
13. C. FRANZKE et al., *Hoppe-Seyler Z. Physiol. Chem.*, **348**, 1725 (1967); *Pharmazie*, **23**, 502 (1968).
14. G. LEHMAN şi P. MARTINOD, *Z. Physiol. Chem.*, **341**, 155 (1965).
15. S. TABAK et al., *An. Acad. Brasil Cienc.*, **41**, 59 (969).

Scanned with OKEN Scanner

65. M. L. WOLFROM et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 4533 (1961).
66. M. L. WOLFROM și D. L. PATIN, *J. Agr. Food Chem.*, **12**, 376 (1964).
67. K. KATO et al., *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 433 (1973).
68. H. THALER și W. ARNETH, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **138**, 26 (1968); „4 Colloq. Intern. Chim. Cofes Verts, Torref. Deriv.", (1969), 1970, p. 174.
69. P. BOITEAU et al., „Les Triterpenoides", Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 741.
70. E. CERMA și C. MERLI, *Atti Conv. Qualita, Perugia*, **1964**, 319.
71. M. DERBESY et al., *Qual. Plant. Mater. Veg.*, **18**, 367 (1969).
72. E. CERMA, *Quad. Merceol.*, **3**, 41 (1964).
73. A. CARISANO și L. GARIBOLDO, *J. Sci. Food. Agric.*, **15**, 619 (1964).
74. C. CALZOLARI și E. CERMA, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **40**, 176 (1964).
75. G. AMELOTTI et al., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **44**, 372 (1967).
76. S. CORSANO și E. MINCIONE, *Chem. Commun.*, **1968**, 738.
77. H. P. KAUFMANN și R. S. HAMSAGAR, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **64**, 206 (1962); „Lipids of Coffee Beans", Westdeut. Verlag, Cologne, 1970.
78. M. Y. HAGGAG, *Pharmazie*, **30**, 409 (1975).
79. N. A. KHAN și I. B. BROWN, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **30**, 606 (1953).
80. B. A. NAGASAMPAGI et al., *Phytochemistry*, **10**, 1101 (1971).
81. H. P. KAUFMANN și A. K. SEN GUPTA, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **65**, 529 (1963); **66**, 461 (1964).
82. A. WETTSTEIN et al., *Helv. Chim. Acta*, **24**, 332 (1941).
83. J. WURZIGER, *Cafe, Cacao, The*, **7**, 331 (1963); *Ann. Fals. Expert. Chim.*, 66, 1 (1973).
84. J. WURZIGER și U. HARMS, „Colloq. Intern. Chim. Cofes Verts, Torref. Deriv.", (1969), 1970, p. 85.
85. Z. BUERGIN, Ger. Pat. 2, 429, 233 (1975).
86. G. IANICEK și J. POKORNY, *Prum. Potravin.*, **21**, 307 (1970).
87. G. GRIMMER și A. HILDEBRANDT, *Deut. Lebensm. Rundsch.*, 62, 19 (1966).
88. U. BRACCO, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **50**, 166 (1973).
89. F. CHASSEVENT și M. HEROS, *Cafe, Cacao, The*, **7**, 349 (1963).
90. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. III, 1961, p. 536, 537.
91. M. WINTER et al., „Aroma-Geschmackstoffe, Lebensm.", Fortbildungs-Kurs, **1967**, p. 165.
92. O. G. VITZHUM și P. WERKHOFF, *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.*, **156**, 300 (1974); *J. Food Sci.*, **39**, 1210 (1974).
93. M. STOLL et al. *Helv. Chim. Acta*, **50**, 628 (1967).
94. W. WALTER și H. L. WEIDMANN, *Z. Ernährungswiss.*, **9**, 123 (1966).
95. H. L. WEIDMANN și W. MOHR, *Lebensm. Wiss. Technol.*, **13**, 23 (1970).
96. M. N. CLIFFORD, *Process. Biochem.*, **10**, 4, 13 (1975).
97. V. NAGAI et al., *Bragantia*, **33**, 131 (1974).
98. H. WANNER, *Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.*, 4, 65 (1963); „2. Intern. Arbeitstag. Physiol. Alkaloide", Halle, 1960, Akademie Verlag, Berlin, 1963, p. 65.
99. D. BEAUDIN-DUFOUR și L. E. MUELLER, *Turrialba*, **21**, 387 (1971).
100. H. WANNER și P. KALBERER, „3. Intern. Symp. Biochem. Physiol. Alkaloide", Halle, Akademie Verlag, Berlin, 1966, p. 607.
101. R. PARIS și M. JACQUEMIN, *Ann. Pharm. Franç.*, **24**, 741 (1966).
102. M. ORNANO et al., *Cafe, Cacao, The*, **11**, 235 (1967).
103. H. WANNER et al., *Phytochemistry*. **14**, 747 (1975); **16**, 620 (1977).
104. W. BAUMANN et al., *Biochem. Physiol. Pflanzen*, **170**, 217 (1976).
105. ABBAS EL HAMIDI și H. WANNER, *Planta*, **61**, 90 (1964).
106. G. E. WENZEL și B. J. CHAVES, *An. Acad. Brasil Cienc.*, **49**, 605 (1977).
107. L. A. VEIGA și M. NAKANO, *Cienc. Cult.*, **25**, 164 (1973).
108. P. J. HOLLOWAY et al., *Phytochemistry*, **11**, 1443 (1972).
109. H. STOCKER și H. WANNER, *Phytochemistry*, **14**, 1919 (1975); *Z. Naturforsch.*, **32**, 288 (1977).
110. T. N. SCEOPUL, Fr. Pat. 1, 533, 371 (1968).
111. G. BROWNING et al., *Planta*, **94**, 213 (1970).
112. S. SABETAY și L. TRABAUD, *Ind. Parfumerie*, **5**, 216 (1950).
113. N. G. ARRILLAGA, *Rev. Agr. Ind. Com. Puerto Rico*, **34**, 82 (1942).
114. R. A. CATANI et al., *An. Esc. Super. Agr. Univ. Sao Paulo*, **24**, 249 (1967).
115. J. B. C. CORREA și J. D. FONTANA, *An. Acad. Brasil. Cienc.*, **43**, 803, (1971).

Scanned with OKEN Scanner

COLA NITIDA A. Chev. și COLA ACUMINATA Schott et Endl.

Dintre speciile de *Cola (Sterculiaceae)*, arbori originari din Africa tropicală, cele mai importante sînt *Cola nitida* A. Chev. *(Cola vera* K. Schum.) și *Cola acuminata* Schott et Endl. Ele sînt cultivate mai ales în Africa occidentală, din Guineea și Sierra Leone pînă în Camerun, de unde au fost introduse și în alte regiuni cu climă tropicală cum sînt India, Indonezia, Brazilia, insulele Madagascar și Antile. Se cunosc mai multe varietăți de *C. nitida (alba, rubra, pallida, mixta)* diferențiate prin culoarea semințelor care variază de la alb, alb-roz, pînă la roșu pal. Semințele celor două specii se deosebesc prin numărul cotiledoanelor: cele de *C. nitida* au numai două, rar trei, pe cînd cele de la *C. acuminata* au cotiledoanele fragmentate în 3—5 fragmente neregulate. Se utilizează semințele recoltate puțin înainte de maturitatea completă a fructelor. Înainte de a fi uscate, semințele se supun unei fermentări, prin care se înlesnește îndepărtarea tegumentului; totodată, în urma transformărilor chimice care au loc ele iau o culoare brun-roșcată.

Semințele fără tegument *(Semen Colae)*, constituite mai ales din cotiledoane, impropriu numite nuci de cola, sînt consumate de indigeni pentru acțiunea lor stimulantă centrală, care se datorește conținutului în cofeină. Indigenii preferă semințele proaspete nefermentate a căror acțiune stimulantă este mai prelungită. În același scop s-a preconizat stabilizarea lor înainte de uscare cu vapori de apă sau alcool [23]. Semințele stabilizate își păstrează culoarea inițială deschisă. În terapeutică drogul se utilizează sub formă de pulbere, extract fluid sau tinctură, în surmenaj fizic și intelectual, în convalescență etc. O cantitate importantă din producția mondială servește la prepararea băuturilor răcoritoare, tonice și stimulante.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Semințele

Substanțe anorganice. Semințele proaspete au o umiditate medie de 57%, cele uscate la aer, 12%. Conținutul în cenușă al semințelor uscate variază după proveniență, între 2,7—5,46%. Cenușa este bogată în K_2O (circa 55%); ea mai conține 14,6% P_2O_5, 8,5% MgO, 8,5% SO_3 și mici cantități (sub 1%) Fe_2O_3, SiO_2 și CaO [1, 2].

Compuși organici. Principiile active ale semințelor sînt baze purinice, a căror cantitate diferă după proveniență, între 1,5—2,5% [3]. Purina majoră este cofeina (1,33—2,19%) [3—5]; ea este însoțită de teobro-

Scanned with OKEN Scanner

mină (0,17%) [4, 6, 7] şi cantităţi foarte mici de teofilină (48—52 mg%) [6—8], adenină (3,3 mg%) [4] şi hipoxantină (1 mg%) [4, 6]. Conţinutul în baze purinice variază şi cu varietatea. Astfel, în seminţe de *C. nitida* var. *rubra* cultivată în Nigeria s-a găsit 1,8—1,9% cofeină, pe cînd în var. *alba* cultivată în aceeaşi regiune, numai 1,3—1,4%. Seminţele de *C. acuminata* din Nigeria, conţin 2,0—2,19% cofeină [5].

Sînt prezenţi în seminţe polihidroxifenoli de tip flavonoidic: catechine, leucoantocianidine (proantocianidine) şi antociani. Dintre catechine (colacatechină) predomină (+)-catechina şi (—)-epicatechina [9], identice probabil cu colatina şi colateina izolate mai demult [11, 12]. Leucoantocianidinele se găsesc sub formă de dimeri [13—16]. Structura unor dimeri a fost stabilită şi confirmată prin sinteză [15]. Fructele proaspete, colorate, conţin antociani, care dispar în timpul uscării [17].

În drogul proaspăt, catechinele sînt în parte legate cu bazele purinice [34]. În timpul fermentării şi uscării seminţelor, aceste combinaţii se desfac, în drogul uscat cofeina fiind liberă iar catechinele parţial oxidate şi condensate în taninuri (3,7%) [2] şi flobafene. Acestea din urmă sînt cunoscute sub numele de „roşu de cola“ şi dau culoarea brun-roşcată caracteristică seminţelor uscate [17].

Seminţele, respectiv cotiledoanele, sînt foarte bogate în amidon (43,8—46%) [2]. Glucidele simple (3,25%) sînt reprezentate mai ales prin glucoză şi fructoză [18]. Seminţele mai conţin circa 3% ulei gras [2], colină [17, 19], betaină, enzime ca lipază [2], dehidrogenază, catalază [24].

Alte organe

Celelalte părţi ale plantei (cercetate în cazul speciei *C. acuminata*), mai cu seamă organele tinere, conţin de asemenea baze purinice. În fructele tinere s-a găsit 0,18% cofeină şi 0,32% teobromină, care scad pe măsură ce fructul se maturează, acumulîndu-se în seminţe. În frunzele tinere de numai 7 zile s-a determinat 0,38% cofeină şi 0,07% teobromină, în cele dezvoltate 0,06% cofeină şi 0,01% teobromină, frunzele adulte fiind lipsite de baze purinice. Florile conţin 0,16—0,34% cofeină şi 0,20—0,43% teobromină. În rădăcini nu s-au găsit baze purinice [2, 20].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Un sol deficient în N, Ca şi Mg influenţează negativ dezvoltarea plantei şi provoacă totodată cloroza frunzelor. Lipsa de P este resimţită mai ales de plantele tinere, iar lipsa de K îndeosebi de cele adulte [21].

A fost cercetată acţiunea unor substanţe biologic active asupra germinării seminţelor şi a dezvoltării plantulelor (kinetina, tioureea, dioxid de tiouree), sau asupra formării florilor şi a producţiei de seminţe (acid triiodbenzoic), dar nu a fost urmărită acţiunea acestor substanţe asupra metabolismului biochimic [22].

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. J. TILLMANS și R. STROHEKER, în A. BÖMER, A. JUCKENACK și J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie, J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 165.
2. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, vol. II, 1931, p. 768.
3. L. ROSENTHALER, *Pharm. Acta Helv.*, **10**, 90 (1935).
4. H. MICHL și F. HABERLER, *Monatsh. Chem.*, **85**, 779 (1954).
5. O. SMORIN, *J. Food Sci.*, **38**, 911 (1974); *Zh. Obshch. Khim.*, **42**, 1851 (1973).
6. G. FLEISCHER, *Pharmazie*, **11**, 248 (1956).
7. N. MARAVALHAS, *Inst. Nacl. Pesquisas Amazonia, Publ. Quim.*, **10**, 17 (1965).
8. CL. FRANZKE et al., *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **139**, 85 (1969).
9. K. FREUDENBERG și L. ÖHLER, *Liebigs Ann. Chem.*, **483**, 140 (1930).
10. R. P. BIGGS et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1500 (1931).
11. A. GORIS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **18**, 345, (1908).
12. A. GORIS și G. FLUTEAUX, *Bull. Sci. Pharmacol.*, **17**, 599 (1910).
13. K. WEINGES și K. FREUDENBERG, *Chem. Commun.*, **1965**, 220.
14. K. FREUDENBERG și K. WEINGES, *Bull. Nat. Inst. Sci. India*, **31**, 24 (1965).
15. K. WEINGES și J. PERNER, *Chem. Commun.*, **1967**, 351.
16. K. WEINGES et al., *Arzneim. Forsch.*, **19**, 328 (1969).
17. R. PARIS și H. MOYSE, *Ann. Pharm. Franc.*, **14**, 464 (1956); „Matière Médicale", Masson, Paris, vol. II, 1967, p. 256.
18. L. BOURDET, *Bull. Sci. Pharm.*, **16**, 650 (1909).
19. R. PARIS et al., *Presse Med.*, **50**, 117 (1956).
20. TH. WEEVERS, *Ann. Jard. Botan. Buitenzorg.*, **6**, 63, 67 (1907).
21. E. EGBE, *Nigerian J. Sci.*, **2**, 137 (1968).
22. A. G. ASHIRM, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **94**, 429 (1969); *Turrialba*, **23**, 451 (1973).
23. J. TORCOL și D. DESSOLIN, Fr. Pat., 2, 051, 072 (1971).
24. F. DUCOMMUN, *Pharm. Acta Helv.*, **17**, 279 (1942); **18**, 1, 73 (1943).

Scanned with OKEN Scanner

CORIANDRUM SATIVUM L.

Originară din Orient şi regiunea mediteraneană, specia *Coriandrum sativum* L. *(Umbelliferae = Apiaceae)* este o plantă ierboasă anuală, care creşte spontan şi subspontan în sudul Europei şi se cultivă în numeroase ţări din Europa şi din alte continente. După mărimea fructelor se disting două varietăţi: *C. sativum* L. var. *vulgare* Alef., cu fructe mari şi *C. sativum* L. var. *microcarpum* DC, cu fructe mici.

Se utilizează fructele coapte, care în stare proaspătă au un miros neplăcut de ploşniţă de cîmp, dar care după uscare devine aromat, plăcut. Acţiunea farmacologică a fructelor este carminativă şi stomahică. Fructele se folosesc şi în industria alimentară drept condiment, precum şi la prepararea lichiorurilor. Uleiul eteric din fructe este o sursă importantă pentru obţinerea linaloolului, folosit ca atare în industria parfumurilor sau la semisinteza altor produşi, cum ar fi citralul.

Uleiul gras din fructe găseşte utilizare în industria săpunurilor, iar turtele rămase după extragerea uleiului constituie un nutreţ bogat în glucide şi proteine.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Fructele

Substanţe anorganice. Fructele coapte, uscate conţin 9,5—12% apă, 3,79—6,99% cenuşă şi 0,33—1,77% cenuşă insolubilă în acid clorhidric diluat [1, 2, 3, 19]. Ele au un conţinut ridicat de azot total (2,3—3,0%), 1,0—1,7% P_2O_5, 1,7—2,4% K_2O, circa 0,9% CaO [4]. Se mai semnalează Zn, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, K, Na, V, Ce, Mo, Ti [78] şi Cu [6, 78].

Compuşi organici. Mirosul plăcut al fructelor se datoreşte uleiului eteric, care variază după proveniență în limite destul de mari (0,15—1,7%) [7, 8]. Fructele provenite din România au un conţinut de 0,40—0,95% ulei eteric [3, 9, 10, 11]. Există indicaţii că fructele mai mici sînt mai bogate în ulei eteric decît cele mai mari [8, 12, 21]. În fruct uleiul eteric este inegal repartizat, circa 40% se găseşte în pericarp şi 60% în sămînţă [13]. De asemenea, compoziţia chimică a uleiului este diferită, după cum provine din pericarp sau din sămînţă [14].

Componentul principal al uleiului eteric este (+)-linaloolul, care variază în funcţie de proveniență de la 50 la 90% [7, 15, 16]. O parte din linalool se găseşte sub formă de acetat (circa 3,50%) [7, 17, 24].

Dintre celelalte componente ale uleiului eteric hidrocarburile terpenice constituie 20—30% [7, 18, 24], componentul principal fiind pine-

Scanned with OKEN Scanner

nul care reprezintă 70—78% din totalul hidrocarburilor [18]. Hidrocarburi semnalate de diverşi autori sînt: α-pinen, β-pinen, limonen (dipenten), *p*-cimen, α- şi γ-terpinen, α- şi β-felandren [7, 19—23], sabinen, *cis*- şi *trans*-ocimen, camfen, mircen [21, 22], α-tujen, caren, terpinolen, α-*p*-dimetilstiren [22] şi β1cariofilen [81]. Dintre componenţii oxigenaţi s-au găsit geraniol [7, 21—23], acetat de geranil [21, 22], borneol [7, 20, 22], terpinenol-(4), α-terpineol, nerol, citronelol [22], citral [21], aldehidă n-decilică [7, 17, 20, 21], *trans*-tridecen-2-al-(1) [21], camfor [21, 23], carvonă [23]. În uleiul eteric din India se semnalează timol [21, 81], 1,8-cineol, linalool, acetat de linalil, elemol, cariofilenoxid şi metilheptenonă [81], în cel de alte proveniențe anetol [24].

Fructele conţin ulei gras în cantitate apreciabilă (20—25%) [19]; cele din România sînt relativ sărace în lipide (8,35—13,80%) [3]. Dintre acizii graşi predomină acidul petroselinic (38,5—53,0%), pe lîngă care în cantităţi mai mari se mai găsesc acidul oleic (32—37,8%), acidul linoleic (7—14%) şi acidul palmitic (3,5—8%) [15, 25, 26, 72, 74, 75]. Lipidele mai conţin acizi graşi C_{11} şi C_{12}, antrenabili cu vapori de apă, precum şi cantităţi mici de acid 5-octadecenoic [27, 28]. Acidul petroselinic, cu toate că se găseşte în cantitate mare în gliceride, nu intră în componenţa fosfolipidelor din fructe; principalii acizi graşi din aceste lipide sînt acizii palmitic (17—43%), oleic (16—17%) şi linoleic (10—34%) [29].

În nesaponificabilul fracţiunii lipidice s-a găsit circa 4% β- şi γ-sitosterol [15, 26, 40]. Fracţiunea 6-hidroxi-cromanică din nesaponificabil este formată mai ales din α-tocotrienol (59,6%), restul fiind β-, γ- şi δ-tocoferoli [30].

Fructele conţin circa 20% glucide [19], monoglucidele simple sînt reprezentate în primul rînd prin glucoză şi fructoză [31], oligoglucidele prin zaharoză şi rafinoză [31, 67]; s-au mai găsit D-manitol în stare liberă [32], pentozani, pectine, urme de amidon [1, 2].

Fructele sînt bogate şi în substanţe azotate (12,75—16,75%) [3, 19, 39]. După hidroliză au fost găsiţi aminoacizii: acid asparagic şi glutamic, alanină, glicină, leucină, lizină, prolină, serină, tirozină, valină, arginină, cistină, fenilalanină, histidină, şi izoleucină, dintre care primii 10 apar şi liberi [33].

Alţi compuşi semnalaţi în fructe sînt: acizii cafeic şi clorogenic [34], un triterpenoid numit coriandrinol [31], cumarinele umbeliferonă şi scopoletină [26, 35], vitamina C [36], carotinoide (circa 30 mg%) [37, 38].

Herba

Substanţe anorganice. Partea aeriană a plantei conţine 2,44—4,22% N, 0,812—1,036% P_2O_5, 4,61—7,12% K_2O, 1,33—1,93% MgO şi 1,37—2,32% CaO [4]. S-au găsit K, Mg, Fe şi P în cantităţi relativ mai mari decît în alte plante comestibile [5]. Nu s-au identificat Co şi Mo, dar s-au găsit circa 10 mg% Mn [42] şi cantităţi mici de Sr (circa 100 μg%) [41].

Compuşi organici. Toate organele plantei conţin ulei eteric. Din planta proaspătă în floare s-a obţinut prin antrenare cu vapori de apă circa 0,12% ulei eteric, cu miros neplăcut de ploşniţă de cîmp [7]. Con-

Scanned with OKEN Scanner

ţinutul în ulei eteric variază în funcţie de organe şi de stadiul de vegetaţie al plantei.

Uleiul eteric din frunze conţine 90—95% aldehide [73], între care predomină aldehida n-decilică (decanal) [7, 14], precum şi decen-2-al-(1), 8-metilnonen-2-al (1) [7], *trans*-tridecen-(2)-al-(1), borneol, nerolidol [21], mircen [7] şi alte hidrocarburi terpenice [21].

În extractul hidrolizat de herba proaspătă au fost identificate L-ramnoză, D-glucoză [35], zaharoză şi rafinoză [67]. În herba s-au mai găsit quercetină, rutină, acid cafeic, acid clorogenic, şapte cumarine [35], sitosterol [43], 2—4 mg% carotinoide [44, 45, 77], vitamină C [39, 77], acid oxalic [46], precum şi aminoacizi [79].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Conţinutul uleiului eteric în diferite organe variază în decursul perioadei de vegetaţie atît cantitativ cît şi calitativ [21, 47]. În rădăcină conţinutul maxim în ulei eteric s-a observat la începutul dezvoltării plantei, în partea aeriană în timpul înfloririi şi în frunze la maturitatea lor. În fructe conţinutul în ulei eteric depinde de poziţia umbelelor şi este maxim în fructele de curînd maturizate [47, 48, 21, 50].

Componenţa calitativă a uleiului eteric se modifică şi ea în decursul ontogenezei. Numai trei componenţi: borneolul, *trans*-tridecen-2-al-(1) şi decanalul au fost găsiţi permanent, de la încolţire pînă la maturarea fructelor. Linaloolul apare abia după 4—5 săptămîni de la încolţire, o dată cu începerea formării florilor. La opt săptămîni apar în flori şi fructe geraniolul şi acetatul de geranil [21]. În fructe conţinutul în linalool creşte odată cu maturizarea lor şi se formează citralul în cantitate mică [21]. Fructele imature conţin mai multe aldehide şi mai puţin linalool [50, 51, 14]. Uleiul eteric din canalele secretoare externe ale fructelor conţine aldehide şi numai cel din canalele secretoare interne linalool. În timpul maturării fructului, canalele secretoare externe degenerează şi pierd conţinutul, astfel încît în fructele coapte numai canalele secretoare interne sînt purtătoare de ulei eteric, bogat în linalool [14].

Activitatea sistemului redox variază de asemenea odată cu dezvoltarea ontogenetică; valoarea maximă a activităţii enzimatice se situează în perioada înfloririi. S-a observat o diversitate a activităţii enzimatice în diferitele faze de dezvoltare ale frunzelor [52].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Lumina multă, mai ales în faza de înflorire şi de coacere a fructelor, măreşte conţinutul acestora în ulei eteric [11, 53]; influenţă favorabilă are şi umiditatea din sol, dar fără a fi în exces [11]. Conţinutul fructelor în ulei eteric depinde şi de pH-ul solului; cel mai favorabil este solul neutru, cel acid ducînd la scăderea uleiului eteric [54].

Epoca de semănat este o măsură agrotehnică care influenţează semnificativ producţia de fructe şi cantitatea de ulei eteric. După unii autori, primăvara timpuriu este epoca optimă (sfîrşitul lunii martie şi în-

Scanned with OKEN Scanner

ceputul de aprilie) [11, 53]; după alți autori însă, semănatul toamna sau sub iarnă, conduce la plante cu un conținut mai mare în ulei eteric [56]. Distanța între rînduri nu influențează conținutul în ulei eteric al fructelor [9].

Fertilizarea prin aplicarea simultană de NPK mărește cantitatea de ulei eteric din fructe cu 17—40% [47, 55]. Aplicarea unui singur element este mai puțin eficace [47]. Asocierea de N cu P este mai bine utilizată de plantă decît numai P, sau P cu K [54, 58]. Regimul cel mai puțin eficient pare să fie fertilizarea numai cu K, care mărește conținutul în ulei eteric numai cu 4—11% [47, 59]. Efectul îngrășămintelor depinde și de perioada în care sînt administrate. În experiențe cu vase de vegetație s-a constatat că aplicarea de NPK după germinare și formarea plantulelor sau la începutul înfloririi, duce la o scădere a producției de fructe, masă verde, rădăcini și ulei eteric, conținutul în Na, K, Mg și Ca al fructelor rămînînd neinfluențat [57].

Acidul giberelic provoacă scăderea conținutului în amidon și creșterea celui în glucide reducătoare; totodată el grăbește înfloritul și mărește producția de fructe [76].

Efectul ierbicidelor a fost urmărit în numeroase experiențe. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu derivații triazinici (A 1114, Prometrin, Propazin, Atrazin, Aresid, Simazin [4,60—64], Propanid [80]). Aceste ierbicide nu dăunează plantei, nici conținutului în ulei eteric, observîndu-se uneori chiar un efect stimulativ în ce privește acumularea de ulei eteric în fructe [61, 62, 64]; calitatea uleiului nu este afectată [63]. Aplicarea de 2,4-D-butileter sau Kerosen, a dus la o creștere a producției de fructe cu 0,6—3,6% și a producției de ulei eteric cu 1,11—4,29% [65].

Plantele infectate cu *Protomyces macrosporus* își modifică metabolismul glucidic; în timp ce fructele și frunzele plantei sănătoase conțin glucoză, fructoză, zaharoză și rafinoză, fructele și frunzele plantei infectate conțin numai glucoză [66]. Himenoptera *Phytophagous ichneumon*, care perforează fructele, nu afectează conținutul lor în ulei eteric [67].

Ameliorarea. Majoritatea soiurilor ameliorate existente au fost create prin metoda selecției [11]. Prin hibridare vegetativă și sexuată s-au obținut de asemenea descendenți cu conținut mărit de ulei eteric [68, 69]. În lucrările de ameliorare prin hibridare sînt de folos observațiile cu privire la inducerea de sterilitate masculină prin stropirea plantei cu 0,01—0,05% acid 2,4-diclorofenoxibutiric (Embutox) [70].

S-a experimentat, în vederea ameliorării, și metoda „mentorului", rezultatele arătînd că folosirea speciei *Foeniculum vulgare* Mill. drept mentor duce la modificări morfologice și fiziologice, conținutul în ulei eteric din fructe fiind crescut (1,50—1,73%); modificările survenite s-au menținut și în a doua și a treia generație [71].

Bibliografie

1. C. GRIEBEL, în A. BÖHMER, A. JUCKENACK, și J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 487.
2. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, **8**, 189 (1965).
3. V. CALCANDI et al., *Farmacia*, **5**, 383 (1960); *Pharmazie*, **16**, 331 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

4. A. RUMINSKA, *Zesz. Nauk. SGGW-Rolnictwo* **7**, *Warszawa*, **1963**, 85; *Herba Hung.*, **4**, 2, 39 (1965).
5. O. B. GASPARYAN şi S. M. AIVAZYAN, *Soob. Inst. Agrokhim. Probl. Gidroponiki, Akad. Nauk. Arm. SSR*, **14**, 24 (1974).
6. H. CZLONKOWSKA et al., *Herba Polon.*, **11**, 194 (1966).
7. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VI, 1961, p. 356.
8. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. IV, 1950, p. 607.
9. A. S. POTLOG, *Agric. Nouă*, **6**, 4, 1 (1939); **7**, 4, 3 (1940).
10. E. KOPP, *Pharm. Zentralhalle*, **70**, 50 (1929).
11. E. COICIU, şi G. RÁCZ, „Plante medicinale şi aromatice", Edit. Academiei, Bucureşti, 1962, p. 219.
12. V. I. VARENTZOV, *Trans. Sci. Chem. Pharm. Inst. Moscow*, **17**, 183 (1927).
13. A. TOPALOV şi M. KALICHKOV, *Nauc. Trud. Viss. Inst. Khran. Vkus. Prom. Plovdiv*, **9**, 99 (1962).
14. Z. LASSANYI şi C. LÖRINCZ, *Acta Agron. Acad. Sci. Hung.*, **16**, 95 (1967); **17**, 215 (1968); *Herba Hung.*, **8**, 1—2, 57 (1969).
15. G. RANKOV et al., *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, **10**, 133 (1957).
16. LA FACE, *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **6**, 101 (1924).
17. C. E. MILLER, *J. Am. Pharm. Ass. Sci. Ed.*, **41**, 598 (1952).
18. L. S. AVACOVA et al., „Compt. Rend. 3 Congr. Intern. Huiles Essent.", R. P. Bulgaria, 1966, p. 217.
19. H. KAROW, *Riechst. Arom. Koerperpfl.*, **19**, 60, 65 (1969).
20. N. STANKEVICIENE, et al., „Polez. Rast. Priblat. Respub. Beloruss. Mater. Nauc. Konf. 2nd", 1973, p. 269.
21. E. SCHRATZ şi S. M. J. S. QUADRY, *Planta Med.*, **14**, 310, 326, 436 (1966).
22. J. KARLSEN et al., *Pharm. Weekbl.*, **106**, 293 (1971).
23. S. T. CHOU, *Koryo*, **106**, 55 (1974).
24. S. RASMUSSEN et al., *Medd. Norsk. Farm. Salsk.*, **34**, 33 (1972).
25. B. C. CHRISTIAN şi T. P. HILDITCH, *Biochem. J.*, **23**, 327 (1929).
26. TH. KARTNIG, *Fett. Seifen, Anstrichm.*, **68**, 131 (1966).
27. A. R. S. KARTHA şi R. A. KHAN, *Chem. and Ind.*, **1969**, 1869.
28. A. R. S. KARTHA şi Y. SELVARAJ, *Chem. and Ind.*, **1970**, 831.
29. B. VIJAYALKSHMI şi R. S. VENKOB, *Chem. Phys. Lipids*, **9**, 82 (1972).
30. S. A. IVANOV şi B. KONONOVA, *Dolk. Bolg. Akad. Nauk.*, **29**, 371 (1976).
31. D. D. VAGHANI şi V. M. THAKOR, *Curr. Sci.*, **27**, 388 (1958).
32. M. O. FAROOQ et al., *Arch. Pharm.*, **294**, 138 (1961).
33. H. POPESCU şi I. TUGUI, *Farmacia*, **24**, 107 (1976).
34. A. BAERHEIM-SVENDSEN, *Pharm. Acta Helv.*, **26**, 253 (1951).
35. N. E. SERGEEVA, *Khim. Prir. Soedin*, **10**, 94 (1974).
36. H. C. SHERMAN, *Philip. Journ. Sci.*, **38**, 9 (1929).
37. A. SREENIVASAN şi R. M. VAIDYA, *Anal. Chem.*, **20**, 720 (1948).
38. N. K. DE, *Ind. J. Med. Res.*, **23**, 937 (1935).
39. M. N. SULTANOV şi A. V. RAGIMOV, *Vopr. Pitaniya, Moskva*, **30**, 92 (1972).
40. S. K. CHAKRABORTI, *Trans. Bose Res. Inst. Calcutta*, **21**, 61 (1956—58).
41. B. C. SARKAR şi U. P. S. CHAUHAN, *Curr Sci.*, **32**, 418 (1963); *Indian J. Chem.*, **2**, 175 (1964).
42. B. SHAKURI şi A. V. RAGIMOV, *Tr. Nakhichevan Kompleks. Zon. Opyt. Sta.*, 6, 101 (1969).
43. J. VIDYA et al., *Indian J. Chem.*, **12**, 226 (1974).
44. H. E. MUNSELL et al., *J. Food Res.*, **15**, 16, 34, 439 (1950).
45. R. CRAVIOTO et al., *J. Nutrit.*, **29**, 317 (1945).
46. P. P. SINGH, *Qual. Plant. Mater. Veg.*, **22**, 335 (1973).
47. D. RAZINSKAITE şi J. SLAVENAS, *Liet. TSR Mokslu Akad. Darb. Ser. C*, 2, 57, 71 (1966).
48. M. PENKA şi A. BACIKOVA, *Cesk. Farm.*, 9, 9 (1960).
49. A. EL-HAMIDI şi S. S. AHMED, *Pharmazie*, **21**, 438 (1966).
50. G. LÖRINCZ şi E. TYIHÁK, *Herba Hung.*, **4**, 2, 191 (1965).
51. I. A. LUKJANOV et al., *Maslo Zhir. Prom.*, **38**, 19 (1972).
52. K. SUCHORSKA, *Herba Hung.*, **16**, 1, 61 (1977).
53. L. HORNOK, *Herba Hung.*, **15**, 1, 55 (1976).

Scanned with OKEN Scanner

54. M. CHLEBICKA, *Zesz. Nauk, Szk. Glow. Gosp. Wiejsk. Warszaw., Ogrodnictwo*, 2, 39 (1961).
55. D. VÁGUJFALVI, *Herba Hung.*, **3**, 41 (1964).
56. S. SOFONEA, Lucrările Conf. Naț. Farm. București, 1958, p. 462.
57. L. GOLCZ et al., *Herba Polon.*, **11**, 39 (1966).
58. A. LAZA și F. SILVA, *Anale ICCPT, Ser. B.* **38**, 407 (1970).
59. I. E. ROGALEV, *Kaliinye Udobr. Nauc. Inst. Udobr. Insektofung.*, **1964**, 147.
60. D. FÖLDESI și J. SVAB, *Herba Hung.*, **3**, 51 (1964).
61. P. BELYAEV, *Zasc. Rast.*, **4**, 40 (1966).
62. I. TANEV, *Rast. Nauki (Sofia)*, **4**, 99 (1967).
63. D. S. VASILLEV și P. N. YAROSLAVSKAYA, *Khim. Sel. Khoz.*, **5**, 356 (1967).
64. K. KAZAKOVA și I. TANEV, „Mezhdunar Kongr. Efirnym Maslam", 1968, 2, 78, (1972).
65. V. MAKEEV și N. S. SHCHIBRAEV, *Izv. Kuibyshev. Selskokhoz, Inst.*, 20, 34 (1967).
66. I. S. GUPTA și S. C GUPTA, *Proc. Natl. Acad. Sci. India, Ser. B. pt. II*, 32, 91 (1962).
67. F. NAGY și L. SZALAY-MARZSO, *Herba Hung.*, **15**, *3*, 7 (1976).
68. M. N. GLUSCENKO, „Selektia Koriandra", VNIIMEMK, Krasnodar, 1956.
69. A. A. HOTIN, „Sost. Nauc. Issled. Telsk. Raboti Efirnom. Rast. Merop. Ulucis. Trudî", VNIIMEMK, Krasnodar, 1958.
70. R. S. DUBEY, *Curr. Sci.*, **41**, 297 (1972).
71. G. LÖRINCZ, *Herba Hung.*, **3**, 179 (1964).
72. I. M. LATIF et al., *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, **20**, 124 (1977).
73. A. J. MACLEOD și R. ISLAM, *J. Sci. Food Agric.*, **27**, 721 (1976).
74. M. R. SUBBARAM și C. G. YOUNGS, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **44**, 425 (1967).
75. N. I. OSEIKO et al, *Maslo Zhir. Prom.* **8**, 33 (1969).
76. I. AMRUTAVALLI, *Curr. Sci.*, **48**, 5 (1979).
77. D. D. CLYDE et al., *Qual. Plant. Foods Hum. Nutr.*, **28**, 317 (1979).
78. M. R. PATEL et al., *J. Inst. Chem. (India)*, **51**, 236 (1979).
79. I. G. VASI și V. P. KALINTHA, *J. Inst. Chem. (India)*, **52**, 13 (1980).
80. A. L. TKACHENKO, *Khim. Selsk. Khoz.*, **17**, *10*, 41 (1979).
81. G. K. GUPTA et al., *Indian Perfumer*, **21**, 86 (1977).

Scanned with OKEN Scanner

CROCUS SATIVUS L.

Originară din Orientul Apropiat, specia *Crocus sativus* L. *(Iridaceae)* este o plantă ierboasă perenă, ce se înmulțește numai vegetativ. Se cultivă din secolul al X-lea în regiunea Mării Mediterana, mai ales în Spania, Franța, Italia, Grecia, Turcia.

Se recoltează numai stigmatele, care constituie drogul *Stigmata Croci*, șofran, de culoare roșie-portocalie, caracteristică. Sînt necesare circa 200 000 de stigmate pentru 1 kg de drog uscat, ceea ce explică costul foarte ridicat al acestui produs și numeroasele falsificări la care s-a recurs.

Din antichitate șofranul este utilizat atît ca medicament stomahic, eupeptic, cît mai ales drept condiment și colorant.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Stigmatele

Substanțe anorganice. Conținutul în cenușă al drogului, stabilit de diferiți autori, variază între 3,2—8% [1, 2]. Cenușa conține pînă la 50% K_2O și P_2O_5 [3] și urme de B_2O_3 [4].

Compuși organici. Culoarea roșie-portocalie caracteristică stigmatelor este dată de un amestec de carotinoide și derivați, format din crocetină (α-crocetină) și esteri ai acesteia, ca monogentiobiozil-crocetină, digentiobiozil-crocetină (crocină), monoglucozil-crocetină, monometil-crocetină (β-crocetină) și dimetil-crocetină (γ-crocetină); crocetinele zise α, β și γ se găsesc în cantitate de 0,7%, 0,7% respectiv 0,3% [5—8]; pe lîngă crocină și crocetine șofranul mai conține încă alte carotinoide cum sînt licopen (licopină), β-carotină și zeaxantină, toate în cantități foarte mici [7].

În șofran se găsește și glucozida amară picrocrocină (4%), al cărei aglicon safranal este considerat a fi un produs de degradare a carotinoidelor [7, 10]. In decursul uscării stigmatelor picrocrocina suferă o hidroliză enzimatică, safranalul eliberat imprimînd drogului mirosul caracteristic. Stigmatele proaspete sînt lipsite de aromă [14].

Prin antrenarea stigmatelor cu vapori de apă se obțin numai urme de ulei eteric. Cantități mai mari se obțin după acidularea amestecului supus antrenării [12]. Astfel s-ar putea explica diferențele mari în conținutul de ulei eteric, de la urme pînă la 1,37%, găsite de diferiți autori [12, 13]. Uleiul eteric este un lichid dens, cu miros puternic de șofran, care prin expunere la aer se închide repede la culoare [12]; conține sa-

Scanned with OKEN Scanner

franal, pinen, cineol [12], feniletilalcool, naftalină, 2-butenlactonă şi acizii palmitic, stearic, oleic, linolic şi linoleic [15].

În stigmate se mai găsesc: 20—27% glucide reducătoare, 5,2% pentozani, 3,6—5,9% celuloză brută, 6% pectine, 4% gume, 3,5—14,4% lipide, 6,8—13,6% substanţe azotate [2, 16], vitamina B_1 şi B_2 [17] şi delfină (hiacină) [18].

Florile. Petalele împreună cu stigmatele conţin un ulei eteric cu peste 34 de componenţi, dintre care predomină safranal (40,5%, terpineol-(4) (26,5%), alcool nonilic (5,5%), β-feniletil-alcool (4,5%) şi geraniol (2,1%); ceilalţi componenţi identificaţi, α- şi β-pinen, α-tujen, triciclen, sabinen, caren-(3), β-mircen, α- şi γ-terpinen, limonen, camfenilterpinolen, *p*-cimen, 1,8-cineol, metilnonilcetonă, fenchonă, linalool, acetat de linalil, borneol, acetat de bornil, β-citronelol, sînt prezenţi în cantităţi mici, sub 1% [19].

În petalele florilor s-au mai găsit următoarele carotinoide: α-, β- şi γ-carotină, licopină, zeaxantină şi auroxantină [20].

Polenul florilor conţine 0,50% derivaţi flavonici şi, anume diglicozide ale quercetolului şi izoramnetolului [21].

Bulbii. Conţin glucoză precum şi aminoacizi, dintre care s-au identificat acizii aspartic şi glutamic, cistină, serină, glicină, treonină, tirozină, alanină, arginină, histidină, lizină, prolină, fenilalanină, leucină, valină şi metionină [22]. Saponinele, semnalate încă de mult [23], sînt atît triterpenice cît şi steroidice; saponina triterpenică are ca aglicon acidul oleanolic [22].

Bibliografie

1. L. W. WINKLER, *Pharm. Zentralhalle*, **73**, 613 (1932).
2. E. CAVAYE HAZEN, *Medicamenta Farm.*, **5**, 13 (1953).
3. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1929, p. 171.
4. J. VERDA, *Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.*, **51**, 631 (1913); Z. *Unters. Nahrungs. Genussm.*, 29, 142 (1915).
5. P. KARRER şi H. SALOMON, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 397 (1927), **11**, 513 (1928).
6. P. KARRER et al., *Helv. Chim. Acta*, **15**, 1218, 1399 (1932).
7. R. KUHN şi A. WINTERSTEIN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **66**, 209 (1933), 67, 344 (1934); *Naturwiss.*, **21**, 527 (1933).
8. W. RUPPOLT, *Prax. Naturwiss. Chem.*, **24**, 271 (1975).
9. H. PFANDER şi T. WITTWER, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2233 (1975).
10. E. WINTERSTEIN şi J. TELECZKY, *Helv. Chim. Acta*, **5**, 376 (1922).
11. R. KUHN şi J. LOEW, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **74**, 219 (1941).
12. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. IV, 1956, p. 458.
13. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. II, 1950, p. 348, vol. VI, 1952, p. 105.
14. K. JARETZKY, *Arch. Pharm.*, **280**, 293 (1942).
15. N. S. ZARGHAMI şi D. E. HEINZ, *Lebensm.-Wiss. Technol.*, **4**, 43 (1971).
16. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK şi J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 375.
17. J. V. BHAT şi R. BROKER, *Nature*, **172**, 544 (1953).
18. N. SAITO et al., *Proc. Japan Acad.*, **36**, 340 (1960).
19. A. J. AKHMEDOV et al., *Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim.*, **22**, 56 (1972).
20. R. KUHN et al., *Helv. Chim. Acta*, **11**, 716 (1928).
21. R. PARIS şi H. MOYSE, „Matière Médicale", Masson, Paris, vol. II, 1967, p. 74.
22. Y. HIROSE et al., *Kumamato Pharm. Bull.*, **5**, 7 (1962).
23. R. KOBERT, *Chem. Ztg.*, **41**, 61 (1917).

Scanned with OKEN Scanner

CURCUMA LONGA L.

Specia *Curcuma longa* L. *(Zingiberaceae)* este o plantă ierboasă, perenă, originară din India și cultivată pe terenuri întinse în numeroase regiuni tropicale din India, Indonezia, Filipine, sudul R. P. Chineze, insula Taiwan, precum și din Africa.

Se utilizează rizomul, de formă alungită sau rotundă, de culoare galbenă, cu miros aromat, foarte apreciat încă din antichitate drept condiment și colorant, cunoscut sub numele de șofran de India.

Intră în amestec cu alte produse, ca scorțișoară, cuișoară, coriandru, zingiber etc., în pulberea cunoscută sub numele de Curry, foarte mult utilizată la condimentarea alimentelor. Ca și colorant alimentar servește mai ales la colorarea brînzeturilor și a muștarului. Localnicii din regiunile de origine utilizează rizomul de curcuma și la colorarea lînii, a mătăsii și a pielii.

Din punct de vedere farmacologic, drogul are acțiune stomahică și carminativă, precum și acțiune colagogă și coleretică; din acest punct de vedere însă, rizomul speciei înrudite *Curcuma xanthorrhiza* este mult mai apreciat și mai utilizat.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Rizomul

Substanțe anorganice. Rizomul uscat conține 5—7% cenușă [1].

Compuși organici. Rizomul este bogat în ulei eteric; prin antrenare cu vapori de apă se obține 1,3—7,2% ulei eteric [2, 3, 4, 5] de culoare galbenă și miros caracteristic.

Uleiul eteric conține circa 25% hidrocarburi terpenice, între care predomină zingiberenul; s-au mai găsit 1% (+)- α-felandren și 0,6% sabinen [2, 6, 7]. Partea cea mai mare a uleiului eteric, circa 65% este însă formată din cetone sesquiterpenice, în special din turmeronă și arturmeronă [2, 6, 8—10). S-au mai semnalat 0,5% borneol, 1% cineol [2, 6] și mici cantități de α- și γ-atlantonă, probabil precursori ai 1-metil-4-acetil-ciclohexen-(1)-ului, care apare de asemenea în uleiul eteric [7, 9].

Pe lîngă uleiul eteric, care conferă rizomului gustul și mirosul caracteristic, un grup important de componenți sînt pigmenții galbeni care imprimă drogului culoare și îi dau caracterul de colorant, contribuind la acțiunea farmacologică a drogului. Conținutul drogului în pigmenți galbeni totali variază între 1,8—5,4% [4, 5]. Ei au fost izolați încă din secolul trecut [11, 12], dar abia mult mai tîrziu separați și iden-

Scanned with OKEN Scanner

tificaţi [13]. Totalul de pigmenţi galbeni, denumiţi curcumine, cuprinde trei componenţi majori: curcumina I, care reprezintă 60% din total, este o dicetonă nesaturată simetrică, considerată a fi diferuloilmetan; curcumina II reprezentînd 24% din total, este monodemetoxicurcumina (*p*-hidroxicinamoilferuloilmetan); curcumina III reprezentînd 14% din total este didemetoxicurcumină (*p.p'*-dihidroxidicinamoilmetan) [13]. Ulterior s-a mai izolat un component similar, anume 1,7-bis (4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadien-3,5-dionă [4]. Mai recent s-a atribuit curcuminelor şi o acţiune antiinflamatoare [20].

Conţinutul în curcumine, ca dealtfel şi în ulei eteric, este mai mare în timpul dezvoltării plantei decît la sfîrşitul perioadei de vegetaţie cînd se face, de obicei, recoltarea [14].

Rizomul mai conţine cantităţi apreciabile de glucide, ca amidon (30—40%), pentozani (4,7%) [15], glucoză, fructoză, arabinoză [4].

Frunzele. S-au detectat cantităţi mici de bor [16]. A fost cercetată activitatea unor oxidaze ca polifenol-oxidaza şi acid ascorbic-oxidaza din frunze [17].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Doze de N, P, K în cantitate de 60 : 60 : 120 kg/ha asigură o recoltă bună [19]; conţinutul rizomului în curcumine sporeşte în urma măririi dozelor de K [18, 19].

În frunzele infectate cu *Colletotrichum* s-a constatat un coeficient respirator mai ridicat, cu o sporire a activităţii sistemului respirator terminal şi a acid ascorbic- şi polifenol-oxidazelor [17].

Bibliografie

1. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK şi T. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 341.
2. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie-Verlag, Berlin, vol. IV, 1956, p. 472.
3. J. SH. DOUGLAS, *Flavour Ind.*, **4**, 387 (1973).
4. A. KHALIQUE şi M. N. AMIN, *Sci. Res. Dacca*, **4**, 193 (1967).
5. N. KRISHNAMURTHY et al., *Trop. Sci.*, **18**, 37 (1976).
6. M. LUCKNER, et al., *Pharmazie*, **22**, 371, 376 (1967).
7. N. C. KELKAR şi B. S. RAO, *J. Indian Inst. Sci.*, **17**A, 7 (1933).
8. A. S. PFAU, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 1481 (1932).
9. H. RUPE et al., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **40**, 4909 (1907); **42**, 2515 (1909); **44**, 584, 1218 (1911); *Helv. Chim. Acta*, **7**, 654 (1924); **17**, 372 (1934).
10. H. RUPE şi A. GASSMANN, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 569 (1936).
11. G. CIAMICIAN şi P. SILBER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **30**, 192 (1897).
12. J. MILOBEDZKA et al., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **43**, 2163 (1910).
13. K. R. SRINIVASAN, *J. Pharm. Pharmacol.*, **5**, 448 (1953).
14. T. MEIJER şi D. C. KOOLHAAS, *Arch. Pharm.*, **277**, 91 (1939).
15. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, vol. I, 1929, p. 173.
16. S. C. GANDHI şi B. V. MEHTA, *Indian J. Agron.*, **5**, 36 (1960).
17. N. M. CHANDRASE KHARAN şi K. RAMAKRISHNAN, *Proc. Indian Acad. Sci.*, Sect. B., **81**, 170 (1975).
18. D. R. GOLLIFER, *Trop. Agr. (Trinidad)*, **49**, 261 (1972).
19. L. S. LIU et al., *Nung Yeh Yen Chiu*, **23**, 284 (1974).
20. R. C. SRIMAL şi B. N. DHAWAN, *J. Pharm. Pharmacol.*, **25**, 447 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

CURCUMA XANTHORRHIZA Roxb.

Specia *Curcuma xanthorrhiza* Roxb. *(Zingiberaceae),* originară din Indonezia, este cultivată din antichitate în această regiune și în sudul R. P. Chineze, pentru acțiunea hepato-biliară a rizomului care este cunoscut și sub numele indigen „Temoe Lawaq" [1, 2].

Rizomii speciilor *Curcuma longa* L. și *Curcuma domestica* Valeton cu care se aseamănă atît morfoanatomic, cît și prin unii componenți chimici, au de asemenea acțiune colagogă dar în mică măsură, de aceea ei sînt considerați substituiri sau falsificări ale rizomului de *Curcuma xanthorrhiza* [1].

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Rizomul

Substanțe anorganice. Conținutul în cenușă al drogului este de 4,0—6,0% [1, 12].

Compuși organici. Rizomul este foarte bogat în ulei eteric, situîndu-se între 6,3—11% [1] și putînd ajunge, după unii autori, pînă la 29% [2]. Cantitatea de ulei eteric este unul din criteriile de diferențiere între acest rizom și rizomii speciilor *C. longa* și *C. domestica,* care conțin numai 2—6%, resp. 3—4% [3]. Procentul de ulei eteric din rizom variază în decursul perioadei de vegetație; dacă în luna februarie s-a găsit în planta cultivată experimental 11,5%, iar în luna iunie 7,3%, în luna octombrie conținutul a atins un maxim de 21,5—23,6% [2, 4].

Uleiul eteric de culoare gălbuie, cu gust și miros caracteristic, conține 1—2% (+)-camfor [1, 2, 10], β-curcumen, ar-curcumen, izofuranogermacren, o cetonă sesquiterpenică, un alcool sesquiterpenic și xantorizol [10] a cărui structură de fenol sesquiterpenic monociclic a fost confirmată prin sinteză [7, 8].

Cercetări mai vechi au semnalat în componența uleiului eteric cicloizoprenmircen și *p*-tolilmetilcarbinol, acesta din urmă considerat multă vreme componentul responsabil de acțiunea colagogă-coleretică a drogului [1, 6]. După unii autori el nu ar fi fost genuin, ci s-ar fi format în timpul extragerii uleiului eteric [9]; în cercetările mai recente nu a mai fost găsit [1, 10].

Acțiunea colagogă a drogului se datorește în primul rînd curcuminelor, care se găsesc în cantitate de 1—2% [1, 3, 10]. Acești pigmenți galbeni se întîlnesc și în rizomii de *C. longa* și *C. domestica,* dar în timp ce în aceste două specii se găsesc trei curcumine principale (vezi *C. longa),* în *C. xanthorrhiza* există numai două: curcumina (diferuloilme-

Scanned with OKEN Scanner

tan) și monodemetoxicurcumina (*p*-hidroxicinamoilferuloilmetan), didemetoxicurcumina fiind absentă [3, 11]. Cele două curcumine reprezintă 62,4%, respectiv 37,6% din totalul de curcumine [11]. Lipsa didemetoxicurcuminei din rizomul de *C. xanthorrhiza* constituie un alt criteriu de diferențiere între acesta și eventualii săi substituenți, rizomul de *C. longa* sau de *C. domestica* [1].

Absența didemetoxicurcuminei explică acțiunea colagogă-coleretică mult mai puternică a rizomului de *C. xanthorrhiza;* de fapt s-a constatat experimental că acest compus injectat i.v. la șobolani, diminuează secreția biliară [11].

În afară de ulei eteric și curcumine, rizomul mai conține mult amidon (30—40%) [12].

Bibliografie

1. M. LUCKNER et al., *Pharmazie*, **22**, 376 (1967).
2. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. IV, 1956, p. 475.
3. F. KARIG, *Deut. Apoth. Ztg.*, **115**, 325 (1975).
4. TH. MEIJER și D. C. KOOLHAAS, *Arch. Pharm.*, **277**, 91 (1939).
5. H. DIETERLE și P. KAISER, *Arch. Pharm.*, **270**, 413 (1932); **271**, 337 (1933).
6. O. ISAAC, *Pharm. Ztg.*, **104**, 860 (1959).
7. H. RIMPLER et al., *Z. Naturforsch.*, B. **25**, 995 (1970); *Mitt. Dtsch. Pharmaz. Ges.*, **40**, 113 (1970).
8. R. B. MANE și G. S. KHRISHNA-RAO, *Indian J. Chem.*, **12**, 938 (1974).
9. P. E .GUNSTER, „Disertation", Groningen, 1943.
10. TH. M. MALINGRE, *Pharm. Weekbl.*, **110**, 601 (1975).
11. K. JENTSCH et al., *Pharm. Acta Helv.*, **34**, 181 (1959); *Sci. Pharm.*, **38**, 50 (1970).
12. R. PARIS și H. MOYSE, „Matière Médicale", Masson, Paris, vol. II, 1967, p. 79.

Scanned with OKEN Scanner

DATURA INNOXIA Mill.

Specia *Datura innoxia* Mill. (*Datura metel* Sims.) *(Solanaceae)* este originară din America; arealul inițial se întindea din nordul Americii de Sud pînă în Mexic [1]. Astăzi este răspîndită și în regiunea mediteraneană și spre est pînă în India. În ultimele decenii se cultivă în unele regiuni subtropicale și în mai multe țări europene.

A fost adeseori confundată cu specia *Datura metel* L. (*Datura alba* Nees.) originară din regiunea tropicală și subtropicală a Asiei și Africii, ambele specii făcînd parte din secția *Dutra* [1, 2, 3] și avînd același număr de cromozomi (n=24) [5]. De aceea, lucrările mai vechi asupra speciei *D. metel* ar putea fi atribuite și speciei *D. innoxia* și invers. Unii autori le-au considerat chiar ca o singură specie și denumirile lor ca sinonime [6]. Cele două specii se deosebesc însă net prin caractere morfo-anatomice, stabilite pe baza unor studii comparative [2, 4, 5]. *D. innoxia* nu prezintă varietăți.

Planta conține în toate organele alcaloizi tropanici, între care predomină scopolamina. Specia servește exclusiv ca sursă pentru extragerea acestui alcaloid. În acest scop se recoltează frunzele, toată partea aeriană (herba), fructele sau semințele.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Herba

Substanțe anorganice. Umiditatea frunzelor se situează la toate speciile de *Datura* tratate *(innoxia, metel* și *stramonium)* în limitele arătate la *D. stramonium.* Conținutul în cenușă totală al frunzelor uscate este de 18,21%, iar în cenușă insolubilă în HCl diluat de 2,87% [5].

Compuși organici. Cantitatea alcaloizilor tropanici, principalii componenți de interes practic variază în limite largi [5, 9—13]. În frunze proaspete s-au găsit valori între 0,0104—0,0355%, în medie 0,020% [14], iar în cele uscate între 0,16—0,57% [2, 5, 9—11, 15—18]. În tulpini conținutul este mai mic (0,11—0,28%) [16, 19], în herba el se situează între 0,23—0,36% [16, 20].

Ca și la alte solanacee, alcaloizii se găsesc inegal repartizați în organe și nivelele lor de inserție.

În tulpini conținutul crește de la bază spre vîrf (0,11—0,28%) [19], de asemenea în frunze cu cît se găsesc la etaje mai superioare (0,18—0,37%), vîrfurile vegetative fiind cele mai bogate [30]. Dintre părțile frunzei, pețiolul este mai bogat în alcaloizi decît limbul (0,41% și resp.

Scanned with OKEN Scanner

0,25%) [30]. Toate părțile florii (caliciul, corola, staminele, stigmatul, stilul, ovarul) sînt bogate în alcaloizi (0,45—0,57%) [18].

În planta cultivată în condiții de climă temperată alcaloidul major este scopolamina [21], care reprezintă 52—75% din totalul de alcaloizi din frunze [16, 22—25] și 46—50% din totalul celor din tulpină [16, 23, 24]; în herba situația este aproximativ aceeași ca și în frunze, 52—80% [16, 20].

Al doilea alcaloid important hiosciamina, reprezintă numai 14—20% din totalul de alcaloizi din frunze [16, 22, 24], cam tot atît în herba, (10—18%) [16, 20, 23] și tulpină [16, 23, 24]. Totuși în sezoane foarte secetoase, sau la plante cultivate în regiuni cu climă caldă (India), hiosciamina poate să predomine [21, 26, 27].

În afară de cei doi alcaloizi majori herba mai conține meteloidină [21, 22, 26, 28], 7 β-hidroxi-3,6-ditigloiloxitropan (ditigloilteloidină) [21, 24, 26, 28], 3,6-ditigloiloxitropan [28], noratropină [28], norscopolamină [21, 28], aposcopolamină [21], cuschigrină [21, 22], precum și alcaloizi încă neidentificați [22, 24, 26, 29], care reprezintă uneori pînă la 29% din total [22].

Specia interesînd aproape exclusiv ca sursă de alcaloizi, respectiv de scopolamină, alți componenți au fost mai puțin studiați. Au fost cercetați aminoacizii liberi ca precursori biogenetici ai alcaloizilor, fiind identificați ornitina, prolina, β-alanina și hidroxiprolina, considerați specifici pentru genul *Datura*, primii doi aminoacizi menționați găsindu-se în cantitate mai mare. Se mai semnalează prezența glicinei, serinei, glutaminei, argininei și acidului glutamic [24].

S-au identificat cromatografic rutina, hiperina, o glicozidă a quercetolului, catechina și acidul clorogenic [73].

Fructele și semințele. Ele sînt bogate în alcaloizi, în fructe conținutul variind între 0,229—0,564% [7, 16, 17, 30], iar în semințe între 0,38—0,62% [5, 9, 11, 16—18, 30]. În fructe alcaloizii se găsesc atît în pericarp cît și în semințe [18, 30, 37], unde sînt localizați în embrion și endosperm [37].

În organele generative, flori, pericarp, semințe, s-au semnalat numai hiosciamină și scopolamină [26].

Scopolamina este alcaloidul preponderent, reprezentînd în fructe 60—97% [16, 17, 23, 30] și în semințe 65—85% [17, 23, 30] din totalul de alcaloizi. Chiar în planta din flora spontană a Indiei, s-a găsit un conținut de 0,45% scopolamină în semințe [31].

Semințele conțin ulei gras (22%); dintre acizii grași predomină cei nesaturați, oleic (25,2—49,0%), linoleic (23,6—61,7%), linolenic, palmitoleic și palmitlinoleic; cei saturați sînt reprezentați prin acizii palmitic (11,6—20,4%), stearic (0,5%) și miristic [66, 67].

S-au mai izolat din semințe noi triterpene pentaciclice, derivați de β-amirină, denumiți daturadiol și daturaolon [32].

Germinarea anevoioasă a semințelor se atribuie conținutului lor în scopoletină, care acționează ca inhibant al germinației [23].

Rădăcinile. Alcaloizii variază și în rădăcină în limite largi, 0,150—0,534% [5, 7, 11, 16, 18, 30]. Alcaloidul major este hiosciamina, scopolamina atingînd numai 16—30% din totalul de alcaloizi [16, 18, 23, 24,

Scanned with OKEN Scanner

28, 30], putînd urca însă în unele stadii ale vegetației pînă la 60% din total [22—25].

În afară de hiosciamină și scopolamină s-au mai găsit în rădăcini cuschigrină (pînă la 20% din totalul de alcaloizi) [21, 24], 5% meteloidină [21, 22, 24, 26, 34], 10—26% 7-hidroxi-3,6-ditigloiloxitropan (ditigloilteloidină) [21, 24, 26, 28], 3α, 6β-ditigloiloxitropan [21, 26, 28], 6β-propanoiloxi-3α-tigloiloxitropan [35], norscopolamină, atropină, apoatropină [21], tigloidină [21, 28], tropină [21], pseudotropină [21, 26, 28], urme de scopină și scopolină [14]. S-au găsit de asemenea alcaloizi încă neidentificați, care pot ajunge pînă la 5% din totalul de alcaloizi și chiar mai mult [22, 24].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

S-a urmărit conținutul în azot și fosfor în diverse organe, în decursul ontogenezei, în 8 stadii de dezvoltare, începînd de la plantă de numai 6—10 cm cu două frunze și pînă la plantă de 80—90 cm, cu fructe mature. S-a constatat că, în general, conținutul în azot al plantei nu prezintă fluctuații și scade pe parcursul dezvoltării plantei; dacă la început conținutul în azot a fost de 3,85% în rădăcini, 2,93—5,62% în tulpină, 4,90—6,17% în frunze la diferite nivele de inserție, de 5,19% în flori și 2,14% în fructe, în ultimul stadiu de vegetație s-au găsit numai 0,90% în rădăcini, 0,76% în tulpină, 0,96—1,89% în frunze și 1,80% în fructe mature [7]. *D. innoxia* este, ca toate speciile de Datura, o plantă nitrofilă [7, 8].

Spre deosebire de azot, conținutul în fosfor prezintă fluctuații pe parcursul vegetației; în general, el scade pînă la îmbobocire după care crește, înregistrînd un maxim în herba în timpul înfloririi, iar în rădăcini la începutul fructificării, pentru a scădea apoi din nou. În fructe conținutul în fosfor scade pe măsură ce ele se maturează [7].

În decursul vegetației, conținutul în alcaloizi variază pe faze ontogenetice și pe organe. În rădăcini conținutul este maxim la începutul vegetației, apoi scade treptat (0,670—0,117%) [7, 18]. În tulpină de asemenea conținutul scade treptat de la începutul spre sfîrșitul vegetației; astfel în partea de jos a tulpinii el scade de la 0,36 la 0,007% [7, 18]. În frunze și herba, curba de acumulare a alcaloizilor prezintă un maxim la începutul înfloririi [7, 24]. După unii autori, acumularea alcaloizilor mai înregistrează un maxim în frunze la începutul fructificării și unul mai puțin pregnant la sfîrșitul ontogenezei [24]. În general conținutul maxim de alcaloizi se situează în perioada de reproducere a plantei [20, 38]. Pericarpul imatur este mai bogat în alcaloizi decît cel matur, pe cînd semințele sînt mai bogate la maturitate [18, 30].

În ce privește variația diurnă a alcaloizilor, în frunze și tulpini conținutul maxim se situează la orele 7 dimineața, cînd este dublu față de conținutul de la ora 19 [30].

Raportul scopolamină/hiosciamină variază și el în decursul ontogenezei. În frunze, tulpini și herba, conținutul maxim în scopolamină s-a găsit la începutul înfloririi [20, 24, 39b], apoi scade treptat [18]. În rădăcini scopolamina atinge un conținut maxim în timpul înfloririi, descrește la începutul fructificării și crește din nou la sfîrșitul vegetației

[25]. Fructele sînt mai bogate în scopolamină la maturitate [39b]. După unii autori, conținutul cel mai mare în scopolamină l-ar avea semințele tinere din fructele situate spre vîrful plantei, conținut care descreşte cu maturarea lor [17]. Hiosciamina variază în sens invers decît scopolamina [20, 24, 27]. Ceilalți alcaloizi prezintă de asemenea fluctuații în decursul ontogenezei; ditigloilteloidina însoțește permanent scopolamina și hiosciamina în toate fazele de vegetație atît în frunze și tulpini cît și în rădăcini, meteloidina se găsește în rădăcini aproape tot timpul, dar în frunze și tulpini apare sporadic mai ales în perioada de fructificare, cuschigrina se formează în rădăcină de la formarea primelor 3—4 frunze, reprezentînd un alcaloid permanent al acestui organ, dar în frunze și tulpini apare în cantități foarte mici numai la începutul fructificării. Alcaloizii neidentificați apar de asemenea sporadic în unele faze de vegetație, atît în frunze cît și în rădăcini [24].

Între conținutul în alcaloizi al plantei și conținutul în aminoacizi liberi s-a putut stabili o corelație inversă pe parcursul perioadei de vegetație, aminoacizii scăzînd pe măsură ce sporesc alcaloizii [24].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Specia *D. innoxia* fiind originară din regiuni cu climă caldă, este sensibilă la temperaturi scăzute; un mers normal al dezvoltării necesită o temperatură medie a aerului de 18—22°C [23, 40]. Umiditatea solului favorizează producția de masă verde, dar procentul de alcaloizi din plantă scade [40]. Specia fiind o plantă heliofilă, lumina intensă și de lungă durată influențează favorabil producția de masă verde [40], precum și acumularea de scopolamină [38]. Lumina slabă și de lungă durată duce la etiolarea plantei, iar raportul scopolamină/hiosciamină scade [42].

Semănatul primăvara direct în cîmp duce la un conținut mai mare de scopolamină decît semănatul toamna [39a]. După unii autori, distanța de semănat ar fi indiferentă [41], după alți autori, alcaloizii sporesc odată cu creşterea distanței între plante; la distanța de 50×50 cm, conținutul de alcaloizi din frunze a fost de 0,33—0,36%, iar la distanța de 100×100 cm, de 0,437—0,487% [23]. O distanță prea mare între plante influențează negativ producția de alcaloizi la ha; se recomandă ca distanță optimă 40—50 cm [23, 40].

Îndepărtînd florile și fructele pe măsură ce ele se formează, se provoacă o creştere a conținutului de alcaloizi în plantă [41, 43]. De asemenea s-a constatat că planta regenerată după recoltarea la începutul înfloririi este mai bogată în alcaloizi, raportul scopolamină/hiosciamină rămînînd același [20, 44].

În cultură intercalată de *D. innoxia* cu *Digitalis lanata* s-au observat efecte alelopatice, constînd în scăderea cardenolidelor în frunzele de *D. lanata* și dublarea conținutului de alcaloizi al frunzelor de *D. innoxia* [36].

Adaosul de îngrășăminte minerale azotate sub formă de KNO_3 provoacă o creştere a conținutului plantei în alcaloizi [41, 45a], dar la alte îngrășăminte minerale, ca superfosfat, KH_2PO_4 și $(NH_4)_2SO_4$, singure sau

Scanned with OKEN Scanner

în amestec, nu s-a constatat acest efect [45a]. Se admite, în general, că îngrăşămintele azotate măresc producţia de masă verde, dar nu influenţează decît puţin sau deloc conţinutul în alcaloizi şi scopolamină. Un adaos prea mare de azot sau doze mărite de potasiu şi fosfor, duc la scăderea producţiei de masă verde [46, 47]. Experienţe realizate în vase de vegetaţie, cu diferite combinaţii de N, P, K şi N, P, K, Ca, au demonstrat de asemenea că îngrăşămintele nu modifică conţinutul în alcaloizi totali şi scopolamină. Cantitatea de scopolamină pe plantă depinde de masa verde, care se formează în cantitatea cea mai mare la administrarea unor doze potrivite de NPK [47,71]. Salinizarea solului cu cloruri sau sulfaţi determină modificări cantitative şi calitative în conţinutul de alcaloizi al plantei; s-a observat o creştere a conţinutului în alcaloizi în frunze, în timp ce în seminţe, tulpină şi rădăcină a scăzut. S-a constatat de asemenea că salinizarea inhibă biosinteza scopolaminei în frunze, provocînd şi modificări în metabolismul proteinelor; la început biosinteza proteinelor este scăzută în frunze şi rădăcină, pentru ca la sfîrşitul ontogenezei să fie mărită, afectînd nefavorabil biosinteza alcaloizilor [48].

Dintre stimulatorii de creştere, acidul giberelic are acţiune favorabilă asupra producţiei de masă verde (care creşte cu circa 50%) şi asupra conţinutului de alcaloizi din rădăcină, dar nu şi asupra celor din partea aeriană a plantelor [69]. Acest conţinut scade sub influenţa acidului giberelic [49, 50]. Acid N-dimetilaminosuccinic (B 995) administrat concomitent cu acidul giberelic, nu anulează efectul defavorabil al acestuia, deşi administrat singur are o influenţă pozitivă [50]. Dimpotrivă, stropirea plantei cu o soluţie de 2% B 995, măreşte conţinutul în alcaloizi al tulpinii cu 56—90%, dar totodată reduce semnificativ conţinutul în clorofilă [51]. Gibrescolul (un amestec de acid giberelic A_3 90—94% cu A_1 şi A_2) manifestă aceeaşi influenţă de stimulare a creşterii plantei şi de scădere a conţinutului în alcaloizi (cu 30—40%) [52]. Se semnalează însă şi experienţe în care tratamentul cu acid giberelic a provocat sporirea alcaloizilor nu numai în rădăcină ci şi în frunze [45 b].

Au fost testaţi hormonii vegetali, acizii 3-metilindolilacetic, 3-indolilpropionic, 2,4-diclorofenoxiacetic, 3-indolilbutiric şi 2-naftoxiacetic. Primele trei substanţe administrate prin pulverizare în diverse stadii de dezvoltare ale plantei au avut un efect stimulativ atît asupra creşterii cît şi asupra acumulării alcaloizilor [45b, 28].

Dimetilsulfoxidul (DMSO), în soluţie 2%, nu modifică conţinutul în alcaloizi al plantei, dar reduce conţinutul în clorofilă al frunzelor [51, 53]. Acidul N-dimetilaminosuccinic întîrzie alungirea tulpinii, reduce conţinutul de clorofilă, dar măreşte concentraţia alcaloizilor în plantă [53]. Dintre acidul 2,3,5-triiodbenzoic, acidul *p*-clorofenoxiacetic şi hidrazida maleică, cele mai bune rezultate s-au obţinut cu hidrazida maleică care administrată prin stropire la începutul vegetaţiei a mărit conţinutul în alcaloizi în frunze şi rădăcini cu 5,6% [54]. Tratamentul cu CCC combinat cu iradiere cu raze γ a provocat scăderea conţinutului în alcaloizi în rădăcini [55].

Fungicidul Carboxina (Vitavax) stimulează creşterea plantei, dar scade conţinutul în alcaloizi; pentru a urmări metabolizarea substanţei

Scanned with OKEN Scanner

în plantă s-a inoculat semințelor Vitavax marcat cu ^{14}C, fungicidul este parțial încorporat în structura alcaloizilor [56].

Efecte pozitive asupra conținutului în alcaloizi s-au obținut cu ierbicide; Simazin și Prometrin măresc conținutul în azot, proteine și alcaloizi. Un adaos de azot sub formă de azotat exaltă efectul stimulativ al Simazinului asupra formării alcaloizilor în frunze, dar inhibă acumularea lor în rădăcină [57].

Ameliorarea. Tratamentul cu colchicină, aplicat fie la semințele germinate, fie pe vîrfurile de creștere ale plantei a dus la mărirea substanțială a variabilității, mai ales în conținutul de alcaloizi totali [72].

Butanolul în combinație cu șocuri de temperatură provoacă poliploidie și aberații cromozomiale [58]. Din semințe menținute timp de o oră în soluții apoase cu 6, 9 sau 12% n-butanol, spălate cu apă și expuse timp de 30 minute la 45°C, s-au dezvoltat plante mai viguroase, cu flori și fructe mai mari; cele mai bune rezultate s-au obținut cu concentrația de 9% butanol. Plantele corespunzătoare au avut o producție de 350 g semințe cu un conținut de 0,56% alcaloizi, dintre care 70% scopolamină, față de martorul cu numai 250 g semințe, cu 0,18% alcaloizi cu numai 45% scopolamină [58, 59].

Poliploidia a putut fi indusă și prin tratarea semințelor cu soluție etanol 5% și menținerea lor timp de 45 minute la 35°; poliploizii au fost mai viguroși și au avut un conținut mai mare în alcaloizi decît plantele normale [60]. Se pare că cu cît crește numărul garniturilor de cromozomi, crește și conținutul în alcaloizi. Tetraploizii sînt mai bogați în alcaloizi decît diploizii [61, 74], pe cînd haploizii (n = 12) sînt mai săraci în alcaloizi decît diploizii [62]. Plante haploide au fost produse prin cultură de antere sau grăunciori de polen [62, 63], fiind apoi cercetate comparativ cu plante diploide. Componența calitativă a alcaloizilor a fost aceeași ca la plantele diploide, dar în decursul ontogenezei cantitatea lor nu variază paralel cu cea a plantelor diploide; pe cînd la plantele diploide cantitatea alcaloizilor din herba scade relativ rapid în stadiul generativ de înflorire și de formare a fructelor, la plantele haploide conținutul ridicat din faza vegetativă se menține și în stadiul generativ [62]. Hibrizii triploizi obținuți prin unirea părinților materni tetraploizi au avut un conținut mărit cu 437,5% față de diploizi și cu 166,7% chiar față de tetraploizi [68].

Ameliorarea speciei prin hibridare interspecifică a fost de asemenea urmărită. S-au obținut hibrizi între *D. innoxia* și *D. leichhardtii;* hibrizii din F_1 conțin în partea aeriană scopolamină, hiosciamină, meteloidină, aposcopolamină, norscopolamină, 3α,6β-ditigloiloxitropan, 7β-hidroxi-3α,6β-ditiglioiloxitropan și 6-hidrohiosciamină, iar rădăcinile 3α,6β-ditigloiloxitropan, 7β-hidroxi-3α,6β-ditiogloiloxitropan, 3α-tigloiloxitropan, scopolamină, hiosciamină și meteloidină. Raportul scopolamină/hiosciamină a fost intermediar între cel al părinților, adică aproximativ 1; în F_2 s-a produs segregare cu mare variabilitate privind acest raport, predominante fiind caracteristicile speciei *D. innoxia* [21].

Dintre substanțe mutagene s-a experimentat etilenimină, nitrozoetiluree, nitrozometiluree, dimetilsulfat, dietilsulfat, 1,4-bisdiazoacetilbutan și raze γ (în doze de 10 și 15 KR). Caracteristicile morfologice

Scanned with OKEN Scanner

ale plantelor și conținutul în scopolamină nu au fost în general afectate [64, 65, 71]; s-au găsit totuși mutanți cu conținut de alcaloizi mai mare sau mai mic decît al plantelor de control [70].

În R. S. România, prin selecție individuală și prin tratamente cu substanțe poliploidizante și mutagene s-a obținut, din populația „de Bărăgan", un material inițial valoros [71].

Bibliografie

1. S. DANERT, *Pharmazie*, **9**, 349 (1954).
2. G. VERZAR-PÉTRI și S. SÁRKÁNY, *Planta Med.*, **9**, 15 (1961); *Acta Pharm. Hung.*, **31**, 22 (1961).
3. W. E. SAFFORD, *J. Washington Acad. Sci.*, **11**, 173 (1921); *J. Hered.*, **12**, 178 (1921).
4. S. SÁRKÁNY și G. VERZÁR-PÉTRI, *Acta Pharm. Hung.*, **26**, 81 (1956); *Gyogyszerészet*, **1**, 251 (1957).
5. V. KOSOVA și M. CHLADEK, *Pharmazie*, **12**, 620 (1957); *Cesk. Farm.*, **4**, 105 (1955).
6. J. M. ROWSON, *J. Pharmac. Belg.*, **36**, 195 (1954).
7. D. VÁGUJFALVI, *Herba Hung.*, **1**, 201, 277, 291 (1962); **2**, 3 (1963).
8. E. M. CROOK și M. HOLDEN, *Biochem. J.*, **43**, 181 (1948).
9. R. CHATTERJEE și J. K. LAHIRI, *J. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **38**, 388 (1949).
10. W. C. EVANS și M. W. PARTRIDGE, *J. Pharm. Pharmacol.*, **4**, 769 (1952), **5**, 293, 772 (1953); *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1102; *Nature*, **171**, 656 (1953).
11. H. G. GERLACH, *Econ. Bot.*, **2**, 436 (1948).
12. E. HESTER și E. D. DAVY, *J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **22**, 514 (1933).
13. A. KARKOSZKA et al., *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **9**, **287** (1957).
14. A. ROMEIKA, *Pharmazie*, **7**, 496 (1952); **8**, 668, 729 (1953); *Flora*, **143**, 67, (1956).
15. R. HEGNAUER, *Pharm. Acta Helv.*, **26**, 371 (1951).
16. H. KRASOWSKA, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **13**, 181 (1961).
17. I. I. GERASIMENKO, *Bot. J.*, **46**, 1202 (1961); *Med. Prom. SSSR*, **14**, 16 (1960).
18. E. M. ABDEL-KADER et al., *J. Pharm., Sci. U. Arab. Rep.*, **3**, 1 (1962).
19. G. RÁCZ și C. CSEDŐ, *Farmacia*, **13**, 547 (1965).
20. V. CUCU și E. PĂUN, *Planta Med.*, **16**, 338 (1968).
21. W. C. EVANS et al., *Planta Med.*, **17**, 120 (1969).
22. G. VERZÁR-PETRI și M. J. HAGGAG, *Herba Hung.*, **15**, *1*, 87 (1976).
23. E. SZANTHO și I. FÜZI, *Farmacia*, **13**, 533, 599 (1965).
24. G. VERZAR-PETRI, *Pharmazie*, **21**, 48 (1966); *Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eötvös Nominatae, Sect. Biol.*, **8**, 357 (1966); *Acta Pharm. Hung.*, **47**, 37 (1977).
25. R. ZIELINSKA-SOWICKA și K. SZEPCZYNSKA, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **24**, 307 (1972).
26. C. S. SHAH și P. N. KHANNA, *J. Pharm. Pharmacol.*, **17**, 115 (1965).
27. E. STEINEGGER și F. GESSLER, *Pharm. Acta Helv.*, **30**, 279 (1955).
28. W. C. EVANS și W. J. GRIFFIN, *J. Pharm. Pharmacol.*, **16**, 337 (1964); *Phytochemistry*, **3**, 503 (1964); *Lloydia*, **25**, 139 (1962).
29. V. IVANOV et al., *Farmatsiya (Sofia)*, **17**, 37 (1967).
30. E. SZÁNTHO-KARRES, Teză, Fac. Farm. Cluj, 1965.
31. V. S. PRABHAKAR et al., *Indian J. Pharm.*, **33**, 35 (1971).
32. M. KOCOR et al., *J. Org. Chem.*, 38, 3685 (1973).
33. U. ZUTSI și K. ATAL-CHAND, *Herba Hung.*, 9, *1*, 51 (1970).
34. W. C. EVANS și M. WELLENDORF, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1406.
35. P. Y. BERESFORD și J. G. WOOLLEY, *Phytochemistry*, **13**, 1249 (1974).
36. F. SILVA et al., *Anal. ICCPT, Ser. B.*, **34**, 651 (1968).
37. C. L. MADAN et al., *Naturwiss.*, **53**, 109 (1966).
38. R. P. NANDI și S. K. CHATTERJEE, *Indian J. Exp. Biol.*, **13**, 215 (1975); *Indian Biol.*, **7**, 31 (1976).

Scanned with OKEN Scanner

DATURA METEL I

Specia *Datura metel* L. *(Datura alba* Nees, *Datura fastuosa* L.) *(Solanaceae)* este originară din regiunea tropicală şi subtropicală a Asiei şi Africii [1, 2]. Astăzi este răspîndită în toată regiunea mediteraneană, Orientul Mijlociu, India, America tropicală.

Prezintă mai multe varietăţi care diferă între ele prin forma şi culoarea corolei: var. *metel* L. cu flori simple albe, var. *muricata* (Bernh.) Danert cu flori pline albe, var. *rubra* (Bernh.) Danert cu flori simple roşii sau violete, var. *obscura* Danert cu flori pline roşii sau violete, var. *fastuosa* (Bernh.) Danert cu flori pline roşii sau violete pe dinafară şi albe la interior [1].

Se cultivă în regiuni calde din mai toate continentele, îndeosebi în India, unde planta este oficinală cunoscută sub numele de laur indian. Avînd ca alcaloid principal scopolamina, serveşte la extragerea acesteia din herba, frunze sau fructe (vezi şi *Datura innoxia* Mill.).

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Herba

Substanţe anorganice. Conţinutul în cenuşă totală al frunzelor uscate este de 18,89%, iar în cenuşă insolubilă în HCl diluat 2,98% [3].

Compuşi organici. Alcaloizii tropanici variază în frunzele proaspete între 0,0649—0,1120%, în medie 0,0888% [4] iar în cele uscate în limite largi, 0,16—0,48% [3, 5—16]. După unii autori herba de *D. metel* var. *fastuosa* ar fi mai bogată în alcaloizi decît herba de *D. metel* var. *metel* [17].

Organele cele mai bogate în alcaloizi sînt florile [17, 30]. Frunzele diferă în conţinut după locul de inserţie. Frunzele, ca şi tulpina, sînt din ce în ce mai bogate în alcaloizi, de la bază spre vîrf [24, 31], frunzele mature de mărime mijlocie avînd conţinutul cel mai mare [24]. Peţiolul frunzelor este mai bogat decît limbul (0,17—0,23 şi resp. 0,03—0,08) [31].

Dintre alcaloizi predomină scopolamina. Totuşi, în unele stadii de dezvoltare poate predomina hiosciamina, aşa încît s-au găsit autori care să menţioneze că frunzele ar fi mai bogate în hiosciamină, pe cînd florile şi herba în scopolamină [17].

Pe lîngă cei doi alcaloizi majori s-au mai găsit: norhiosciamină, atropină [18], noratropină [19], meteloidină [14, 19], norscopolamină

Scanned with OKEN Scanner

[19], 7-hidroxi-3,6-ditigloiloxitropan (ditigloilteloidină), cuschigrină şi doi alcaloizi încă neidentificaţi [14].

Florile sînt foarte bogate în alcaloizi (0,36—0,99% flori uscate) [14, 20]. S-au identificat în herba următorii aminoacizi liberi: cistină, cisteină, histidină, lizină, ornitină, arginină, asparagină, serină, glicină, acid glutamic, oxiprolină, alanină, prolină, treonină, tirozină, triptofan, valină, metionină, fenilalanină, izoleucină şi leucină, în cantitate mai mare găsindu-se serina, acidul glutamic şi alanina [14].

Din varietatea diploidă cu flori purpurii, ca şi din haploizii androgeni, s-au izolat izoenzime ale malat-dehidrogenazei [21]. În frunze s-au identificat aceleaşi peroxidaze găsite şi în *D. innoxia* şi *D. stramonium* [22].

Fructele şi seminţele. Atît fructele cît şi seminţele conţin alcaloizi tropanici [23]. În fructele cu seminţe s-au găsit 0,25—0,48% alcaloizi totali raportat la material uscat [24]; pericarpul este mai sărac (0,080—0,193%) [17, 20], dar în seminţe conţinutul variază în limite foarte largi (0,16—0,45%) [3, 14, 17, 20, 24]. Scopolamina este alcaloidul preponderent [17, 24]. S-au mai izolat hiosciamină, atropină, fastusină ($C_{15}H_{19}O_2N$), fastusinină ($C_{18}H_{12}O_5N$), fastunină şi fastudină care, spre deosebire de ceilalţi alcaloizi prezenţi, conţine doi atomi de azot în moleculă [25].

Seminţele conţin circa 20% ulei gras, cu 33,1—52,16% acid linoleic, 31,84—39,7% acid oleic, 13,05—21,4% acid palmitic şi 2,95% acid stearic (din totalul de acizi graşi) [24, 49]. Din fracţiunea lipidică s-au izolat numeroşi 4α-metilsteroli: 31-norcicloartenol, 31-norcicloartanol, cicloeucalenol, 31-norlanost-8-enol, 31-norlanosterol, obtusifoliol, 4α, 14α, 24-trimetilcolesta-8,24-dienol, 4α-metilcolest-8-enol, lofenol, 24-metillofenol, 24-etillofenol, gramisterol, citrostadienol şi patru compuşi noi [51].

S-au mai izolat din seminţe o cetonă neutră denumită daturanolonă, un acid aromatic denumit acid fastusic [25], precum şi scopoletină care este probabil responsabilă de germinarea anevoioasă a seminţelor [27].

În pericarp s-au găsit β-sitosterol [13] şi două triterpenoide denumite daturaolonă şi daturadiol [50].

Rădăcina. Este foarte bogată în alcaloizi (0,350—0,619% rădăcină uscată) [3, 17], putînd atinge în unele stadii de dezvoltare 0,74—0,84% [14, 20]. Rădăcinile de *D. metel* şi *D. metel* var. *fastuosa* conţin cam aceeaşi cantitate de alcaloizi [17].

Rădăcinile cu diametrul mai mic de 0,5 cm sînt mai bogate în alcaloizi decît cele cu diametrul mai mare de 0,5 cm [32].

În primele stadii de vegetaţie predomină scopolamina, mai apoi hiosciamina. Pe lîngă cei doi alcaloizi s-au mai identificat: 7-hidroxi-3,6-ditigloiloxitropan (ditigloilteloidină) (0,18—0,25%) [17, 28, 29], 3α, 6β-ditigloiloxitropan [17, 28], 3α-tigloiloxitropan, 3α-acetoxitropan [28], meteloidină [14, 28], tigloidină, norscopolamină, aposcopolamină, norhiosciamină, atropină, noratropină [28], tropină, pseudotropină [17, 28], cuschigrină şi doi alcaloizi neidentificaţi [14]. Din rădăcină proaspătă s-a izolat fastusină [25].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

În variaţa ontogenetică a alcaloizilor s-au constatat diferenţe de la o regiune la alta. În condiţiile de climă din India unde planta începe să înfrunzească în luna iulie, înfloreşte din august pînă în martie şi fructifică din octombrie pînă în aprilie, iar seminţele devin mature în luna iunie, variaţia ontogenetică a alcaloizilor prezintă următoarele caracteristici: în rădăcină conţinutul în alcaloizi creşte în timpul sezonului ploios şi atinge un maxim (0,77%) în luna februarie, apoi scade treptat, pentru ca la sfîrşitul vegetaţiei, în luna iunie, să aibă numai jumătate din acest conţinut (0,32%); în tulpină, acumularea alcaloizilor urmează aceeaşi curbă ca şi în rădăcină, cu un maxim în februarie (0,41%); în frunze conţinutul este relativ mare în sezonul ploios (0,50—0,55%) şi mai mic spre sfîrşitul vegetaţiei (în lunile mai—iunie, 0,44%), cu un minim la maturitatea fructelor [20, 24]. În general se consideră că în frunze cantitatea este maximă înainte de înflorire [12, 24, 33]. Atît florile cît şi fructele (pericarpul) au conţinutul cel mai mare în lunile cele mai calde, martie—aprilie (0,98% resp. 0,089%) [20]. Fructele cu seminţe sînt mai bogate în alcaloizi în primele stadii de dezvoltare (0,48%) decît la deplina maturitate (0,25%) [24, 31]. Fructul cu seminţe are, chiar la maturitate, un conţinut mai mare în alcaloizi decît seminţele (0,25% şi respectiv 0,20%), ceea ce denotă că pericarpul fructului, chiar uscat, conţine încă alcaloizi [24].

În condiţiile de climă din Egipt, variaţia ontogenetică este similară. Conţinutul în alcaloizi atît în rădăcină cît şi în tulpină creşte la început, atinge un maxim la 50—70 zile de la încolţire, apoi scade rapid; în frunze maximul se atinge după 90 de zile [34].

În condiţiile de climă temperată, variaţia conţinutului în alcaloizi în decursul ontogenezei este destul de diferită de aceea din regiuni cu climă caldă. Atît în rădăcină, cît şi în tulpină şi frunze, conţinutul fluctuează, prezentînd mai multe maxime şi minime. În frunze maximele se situează la formarea primei ramificaţii (0,48—0,44%), la formarea primelor fructe (0,41—0,36%) şi atunci cînd circa jumătate din fructe sînt coapte (0,41—0,36%) [14].

Conţinutul în diverşii alcaloizi se modifică de asemenea. Raportul scopolamină/hiosciamină variază în funcţie de stadiul ontogenetic al plantei. În general se consideră că scopolamina predomină atît în frunze cît şi în rădăcini, dar numai în stadiul vegetativ al plantei, pînă la înflorire. Începînd cu deschiderea florilor şi pînă la maturarea seminţelor, scopolamina scade treptat în favoarea hiosciaminei [24]. De aceea, după cum s-a mai spus, s-au găsit autori care semnalează în frunze sau rădăcini mai multă hiosciamină decît scopolamină [17]. Cuschigrina apare în rădăcină din primele stadii şi se menţine permanent în acest organ, pînă la sfîrşitul vegetaţiei. În frunze şi tulpină ea apare sporadic, după înflorire. Meteloidina se găseşte în toate părţile plantei, de cînd se formează primele 3—6 frunze, şi sporeşte mai ales în frunze, spre sfîr-

Scanned with OKEN Scanner

șitul vegetației. Ditigloilteloidina, ca și cei doi alcaloizi neidentificați, apar sporadic, cînd în frunze, cînd în rădăcină [14].

Variația ontogenetică a aminoacizilor nu este atît de evident corelată cu aceea a alcaloizilor ca în alte specii de *Datura* [14].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Lumina intensă și de lungă durată în timpul ontogenezei influențează pozitiv acumularea alcaloizilor și mai ales a scopolaminei [33, 35]. Lumina slabă de lungă durată duce la etiolarea frunzelor și micșorează raportul scopolamină/hiosciamină [35].

Altitudinea, se pare că are de asemenea o influență favorabilă. Urmărindu-se în India conținutul în alcaloizi a rădăcinilor, tulpinii, frunzelor, florilor, fructului și semințelor la plante crescute la diverse altitudini (nivelul mării, 563 m, 716 m, 2166 m) s-a constatat o corelație pozitivă evidentă între altitudine și conținut în toate organele plantei [20].

Ca și la alte solanacee, ploaia spală alcaloizii exudați și micșorează considerabil conținutul lor în partea aeriană a plantei [24].

În timpul cultivării plantei, unele măsuri agrotehnice pot fi aplicate cu efect pozitiv asupra alcaloizilor. Astfel, ținîndu-se seama de faptul că cu cît distanța dintre plante este mai mare, cu atîta sporește masa verde și conținutul în alcaloizi, pentru o producție ctî mai rentabilă la ha, se recomandă distanța de 40×40 cm între plante [36]. Îndepărtarea timpurie a florilor are un efect favorabil, mărind conținutul de alcaloizi al plantei de la 0,225 la 0,385% [37].

Adaosul de îngrășăminte anorganice ar avea, după unii autori, influență favorabilă asupra conținutului de alcaloizi [37], după alții însă ar fi fără efect [38]. Prin suplimentare cu azot organic sub formă de asparagină, glicină sau hexamină s-a obținut o creștere a procentului de alcaloizi [38].

Amendarea solului cu carbonați a dus la o scădere în masă verde și în alcaloizi, în schimb a crescut conținutul în aminoacizi liberi (serină, glicină, treonină, prolină, acid glutamic, metionină) [39].

Conținutul în alcaloizi, ca și raportul scopolamină/hiosciamină, pot fi influențate atît pozitiv cît și negativ de unii regulatori de creștere, stimulanți sau retardanți. Efectul depinde de tipul de substanță, de concentrația în care este aplicată, de organul de plantă, ca și de stadiul de dezvoltare al plantei [40].

Acidul giberelic aplicat prin pulverizare a provocat o scădere a alcaloizilor în tulpină și rădăcină cu 25 respectiv 20% și o creștere cu 10% în frunze [41]. Dacă acidul giberelic a fost aplicat în diluție de 0,04% în stadiul vegetativ alcaloizii au sporit și în tulpină [40]; tratament similar cu acid 3-indolilpropionic a dus la un spor cu 1—16% în toată planta. Acidul 3-indolilacetic a influențat pozitiv numai conținutul în alcaloizi al rădăcinii, raportul scopolamină/hiosciamină rămînînd constant [41].

Clorura de 2-cloretiltrimetilamoniu (CCC), aplicată fie prin pulverizare, fie prin udare, deși este de obicei un retardant al creșterii, are, în cazul acestei specii, un efect stimulativ asupra înălțimii plantei, numă-

Scanned with OKEN Scanner

rului de ramificaţii şi de frunze cît şi asupra greutăţii diferitelor organe; administrată în stadiul vegetativ al plantei, în concentraţie de 0,10 şi 2%, a dus la un spor de alcaloizi pînă la 49% [40, 42], tratarea în stadiul de înflorire a mărit conţinutul atît în frunze cît şi în tulpini, iar aplicată în stadiul de maturare a fructelor, a avut un efect pozitiv în toate organele plantei [40].

Acidul N-dimetilaminosuccinic (B-995), aplicat prin pulverizare în concentraţie de 0,025—0,10%, în stadiul vegetativ şi de înflorire, a mărit conţinutul de alcaloizi al rădăcinii [40]; cu o concentraţie de 2% unii autori au obţinut o sporire de alcaloizi în frunze pînă la 60% [42]. Clorura de N,N-dimetil-N'-(2-cloroetil)-hidrazină (CMH), aplicată prin pulverizare, a mărit numărul de frunze, lungimea tulpinii şi conţinutul în alcaloizi, clorofilă şi carotinoide din frunze şi tulpină, dar a micşorat conţinutul alcaloizilor din rădăcini [43].

Atacul unor microorganisme şi dăunători provoacă uneori modificări în metabolismul plantei. S-a constatat astfel că, spre deosebire de extractele din plante sănătoase, cele obţinute din rădăcinile plantelor parazitate de *Heterodera rostochiensis,* inhibă distrugerea oxidazei acidului indolil-3-acetic, mai ales după hidroliza lor [44].

Ameliorarea. Ca şi în cazul altor specii de Datura, poliploidia se corelează pozitiv cu conţinutul în alcaloizi. Dacă în herba formei haploide se găsesc numai 0,15% alcaloizi totali, forma diploidă conţine 0,33%, iar cea tetraploidă 0,42% [20]; s-a obţinut în general un spor de circa 36% alcaloizi la tetraploizi faţă de diploizi [48].

S-au făcut experienţe de altoire reciprocă între *D. metel şi D. stramonium* şi între *D. metel* şi *D. meteloides.* În primul caz s-a transmis altoiului conţinutul mai ridicat de alcaloizi totali şi proporţia mai mare de hiosciamină de la *D. stramonium,* oricare a fost portaltoiul. În al doilea caz, dacă portaltoiul a fost *D. meteloides,* totalul de alcaloizi a fost mai mare, iar în cazul portaltoiului *D. metel,* mai mic decît al ambelor specii [45].

Prin iradierea moderată a seminţelor cu raze γ (^{60}Co), s-au obţinut plante cu un conţinut mărit în alcaloizi, fără ca natura şi raportul între alcaloizi să se modifice [46, 47].

Bibliografie

1. S. DANERT, *Pharmazie,* **9,** 349 (1954).
2. W. E. SAFFORD, *J. Hered.,* **12,** 178 (1921).
3. V. KOSOVA, şi M. CHLADEK, *Pharmazie,* **12,** 620 (1957).
4. A. ROMEIKE, *Pharmazie,* **8,** 668, 729 (1953).
5. B. PATER, *Pharm. Monatsh.,* **4,** 63 (1923).
6. E. KOPP, *Pharm. Zentralhalle,* **72,** 113 (1931).
7. J. BERKA, *Cesk. Farm.,* **1,** 650 (1952).
8. K. JENTZSCH, *Sci. Pharm.,* **21,** 285 (1953).
9. R. H. N. CHAUDHURI, *Indian J. Pharm.,* **16,** 34 (1954).
10. I. I. GERASIMENKO, *Med. Prom. SSSR,* **14,** 16 (1960); *Bot. J.,* **46,** 1202 (1961).
11. G. VERZÁR-PETRI şi S. SÁRKÁNY, *Acta Pharm. Hung.,* **31,** 22 (1961).
12. P. SINGH et al., *Indian J. Pharm.,* **19,** 187 (1957).
13. S. TEJ et al., *Indian J. Pharm.,* **19,** 187 (1957).
14. G. VERZAR-PETRI, *Acta Agronom. Acad. Sci. Hung.,* **16,** 175 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

15. R. CHATTERJEE și J. K. LAHIRI, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **38**, 388 (1949).
16. A. F. BLAKESLEE, „The genus Datura", Ronald Press Co., New-York, 1959.
17. C. S. SHAH și P. N. KHANNA, *Indian J. Pharm.*, **25**, 370 (1963); **26**, 140 (1964); *Lloydia*, **28**, 71 (1965).
18. F. H. CARR și W. C. REYNOLDS, *J. Chem. Soc.*, **101**, 946 (1912).
19. E. GMELIN, *Arch. Pharm.*, **274**, 112 (1941).
20. C. R. KARNIK și M. D. SAXENA, *Planta Med.*, **18**, 266 (1970).
21. P. S. GANARATHY și J. G. SCANDALIOS, *J. Hered.*, **64**, 186 (1973).
22. M. V. FERRI și C. A. GUZMAN, *Phyton (Buenos Aires)*, **27**, 137 (1970).
23. C. L. MADAN et al., *Naturwiss.*, **53**, 109 (1966).
24. S. GUPTA et al., *Planta Med.*, **23**, 370 (1973).
25. A. KHALEQUE et al., *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, **10**, 85 (1967); *Sci. Res. (Dacca)*, **2**, 147 (1965); **3**, 212 (1966); **5**, 66 (1968); *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, **9**, 79 (1974).
26. D. N. GRINDLEY, *J. Sci. Food Agr.*, **5**, 92 (1954).
27. U. ZUTSI și C. K. ATAL, *Herba Hung.*, **9**, *1*, 51 (1970).
28. K. ANWAR și A. GHANI, *Bangladesh Pharm. J.*, **2**, 25 (1973).
29. M. S. KARAWYA și I. S. BALBAA, *Bull. Fac. Pharm. Cairo Univ.*, **6**, 9 (1967).
30. S. HILAI et al., *Egypt Pharm. Bull.*, **41**, 81 (1959).
31. E. MATEESCU și S. BERCOVICI, *Comun. Acad. RPR.*, **11**, 559 (1961).
32. R. H. N. CHAUDHURI et al., *Indian J. Pharm.*, **15**, 296 (1935).
33. R. R. PARIS și L. COSSON, *Compt. Rend.*, **260**, 3148 (1965).
34. M. S. KARAWYA et al., *Bull. Fac. Pharm., Cairo Univ.*, **2**, 81 (1963).
35. L. COSSON, *Phytochemistry*, **8**, 2227 (1969).
36. S. SÁRKÁNY și G. VERZÁA, *Acta Pharm. Hung.*, **26**, 81 (1956); *Gyogyszerészet*, **1**, 251 (1957).
37. S. PRASAD, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, **37**, 346 (1948).
38. M. P. GUHA, *Indian Pharmacist*, **6**, 201 (1951).
39. N. M. ISMAILOV și S. A. MAMEDOVA, *Izv. Akad. Nauk. Azerb. SSR, Ser. Biol. Nauk.*, *1*, 3 (1970).
40. A. I. GABR et al., *Herba Polon.*, **21**, 184, 192 (1975).
41. C. S. SHAH și A. N. SAOJI, *Indian. J. Pharm.*, **29**, 95 (1967); **30**, 146 (1968).
42. S. GUPTA și C. L. MADAN, *Planta Med.*, **28**, 193 (1975).
43. E. N. ABOU-ZIED, *Experientia*, **28**, 662 (1972).
44. I. GIEBEL, *Nematologica*, **16**, 22 (1970).
45. S. SHIBATA și I. IMASEKI, *J. Pharm. Soc. Japan*, **73**, 862 (1954).
46. S. I. BALBAA et al., *Bull. Fac. Pharm. Cairo Univ.*, **6**, 79 (1967).
47. B. L. KAUL et al., *Indian J. Exp. Biol.*, **11**, 133 (1973).
48. J. M. ROWSON, *J. Pharm. Pharmacol.*, **18**, 175 (1945).
49. C. S. GOMAA și D. W. BISHAY, *Egypt. J. Pharm. Sci.*, **17**, 63 (1976).
50. T. K. BHATTACHARYA et al., *Indian J. Pharm.*, **39**, 119 (1977).
51. T. ITOH et al., *Phytochemistry*, **17**, 971 (1978).

Scanned with OKEN Scanner

DATURA STRAMONIUM L.

Specia *Datura stramonium* L. *(Solanaceae)* este o plantă ierboasă viguroasă, anuală, răspîndită azi în toată emisfera boreală, Europa, nordul Africii, America. Originea sa geografică este discutată. După unii [2], provine din America Centrală și Mexic, ar fi deci o plantă de climă caldă; mulți însă consideră că este originară din Asia, din regiuni învecinate cu Marea Neagră și Marea Caspică [1, 3]. Este o plantă ruderală, care crește la marginea drumurilor, pe locuri virane, de la cîmpie pînă în regiunea submontană, cunoscută la noi sub numele de laur. Se cultivă pentru uz farmaceutic.

Specia cuprinde patru varietăți care se deosebesc între ele prin caractere morfologice, cum sînt culoarea florilor, albă sau violacee, și forma fructelor, ghimpate sau netede. *D. stramonium* var. *stramonium* are flori albe și fructe ghimpate, *D. stramonium* var. *inermis* (Jacq.) Timm. *(D. inermis* Jacq.) flori albe și fructe netede, *D. stramonium* var. *tatula* (L.) Torr. *(D. tatula* L.) flori violete și fructe ghimpate și *D. stramonium* var. *godronii* Danert flori violete și fructe netede [1]. Toate varietățile sînt similare în ce privește prezența alcaloizilor tropanici, astfel încît toate pot constitui sursă pentru drogul medicinal, *Folium Stramonii*. Acțiunea farmacologică este similară cu a frunzelor de *Atropa belladonna* parasimpatolitică și prin urmare antispasmodică. Prezența scopolaminei în cantitate mai mare imprimă drogului și proprietăți sedative asupra sistemului nervos central. Frunzele se administrează sub formă de pulbere, tinctură sau țigări antiastmatice.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele

Substanțe anorganice. Frunzele proaspete au un conținut ridicat de apă, care se situează la cele mature de la etajele superioare în jur de 90%. Frunzele sînt bogate în oxalat de calciu, de aceea conținutul în cenușă se ridică la 14,2—19,30% p.u. [4, 5, 6]; în frunze provenind de la planta ce crește în Ungaria, cenușa a variat între 8,7 și 27,7% [7].

Compuși organici. Componenții principali sînt alcaloizii tropanici. Conținutul în alcaloizi totali variază mult cu condițiile pedoclimatice în care crește planta și cu stadiul ei de dezvoltare. În general se consideră că frunzele mature uscate conțin 0,20—0,50% alcaloizi totali [4, 7, 9, 10—12, 63], iar cele proaspete 0,022 și 0,095% [19a]. În cercetările întreprinse la noi în țară pe material cultivat s-au găsit valori cuprinse între 0,21—0,40% [13—16]. Planta din flora spontană este mai săracă

în alcaloizi; examinarea a 55 de exemplare culese din diferite părți ale Bulgariei a arătat valori între 0,06 și 0,26% [7]. În conținutul de alcaloizi totali ai varietăților de *D. stramonium* nu sînt diferențe prea mari [18, 19a]. Totuși, unii autori au opinat că varietățile albe (var. *stramonium* și var. *inermis*) ar fi mai bogate în alcaloizi decît varietățile violete (var. *tatula* și var. *godronii*) [29]; după alții, var. *inermis* ar fi cea mai bogată (0,429%) și var. *stramonium* cea mai săracă (0,244%), iar celelalte două varietăți s-ar situa între ele (0,323 și resp. 0,399% [23]. Toată planta conține alcaloizi, dar distribuția lor în diferitele organe și chiar în același organ este diferită [11, 13, 16, 19a, 43, 44]. S-a găsit de ex. că frunzele de sub prima ramificație conțin 0,06—0,09%, de la a doua 0,23—0,24%, de la a patra 0,27—0,46%, iar vîrfurile vegetative 0,39—0,41% alcaloizi [13]. Nervurile și pețiolul sînt mai bogate în alcaloizi decît limbul [11, 43, 60—62, 64]. Dintre frunzele aflate în același stadiu de dezvoltare, cele mai mici sînt mai bogate în alcaloizi decît cele mai mari [63].

Alcaloizii principali sînt hiosciamina și scopolamina. Raportul între ei variază în decursul dezvoltării frunzei, dar se consideră în general că scopolamina reprezintă o treime din suma celor doi alcaloizi [15, 16, 19a, 20]. În afară de cei doi alcaloizi principali, frunzele mai conțin cantități mici de atropină, norscopolamină, noratropină [10], 6-hidroxihiosciamină [19a], ditigloil-3, 7-dihidroxitropan [21], apoatropină [10, 19a, 20, 22], 3,6-ditigloilteloidină [19a, 23, 24], sporadic și în urme meteloidină (3-tigloilteloidină), N-oxidul hiosciaminei și al scopolaminei [25], scopină, scopolină [19a] și 3,6-dihidroxitropan [143]. După unii autori frunzele conțin și tropină liberă [22, 143], contestată însă de alții [10].

În afară de alcaloizii tropanici, frunzele mai conțin cantități mici de baze volatile, care par să fie identice cu cele din frunzele de *Atropa belladonna:* piridină, N-metilpirolină, N-metilpirolidină, putresceină, cuschigrină, nicotină [26, 27]. Unii autori au semnalat și prezența schimianinei, cu structură furochinolinică [143].

S-au identificat în frunze aminoacizi ca acizii aspartic, cisteic, γ-aminobutiric, glutamic, arginină, α- și β-alanină, glicină, izoleucină, leucină, lizină, prolină, hidroxiprolină, tirozină, α-fenilalanină, ornitină, valină și serină [23, 28]. Nu s-a găsit metionină, după unii autori nici hidroxiprolină [28].

S-a pus în evidență prezența unor enzime ca atropinesteraza, care scindează hiosciamina în tropină și acid tropic [30, 91], o fenoloxidază activă față de difenoli [31] și peroxidaze [32, 33]. Nu s-a putut pune în evidență prezența aminooxidazei [31].

Toate părțile plantei conțin acizi organici. În frunze s-au identificat acizii: oxalic, malic, citric, fumaric, succinic, glicolic, malonic, lactic, aconitic [8]. Dintre ceto-acizi predomină acizii α-cetoglutaric și piruvic. Acizii oxalacetic și glioxilic sînt detectabili numai în urme, iar uneori lipsesc [34]. Dintre acizii fenilpropanici s-au identificat acizii ferulic, cafeic, clorogenic și neoclorogenic [35]. Nu a fost găsit acid dehidroascorbic [34], în schimb acidul ascorbic apare în cantitate mare (655—931 mg% frunze uscate) [8, 36].

După unii autori frunzele nu conțin flavone [37]; alții au pus în evidență prezența unor flavonoli ca rutină și hiperină și flavanonoli

Scanned with OKEN Scanner

[145]. După unii autori nu s-ar găsi nici tanin [35], după alții însă frunzele uscate ar conține 1,7—7,15% tanin [38, 39], precum și β-sitosterol, stigmasterol, campesterol și două lactone terpenoidice denumite daturalactonă (witanolidă) și stramonolidă [40]. Din planta cultivată în R. P. Chineză s-au izolat doi compuși, denumiți datugenă și datugenină [40].

Prin antrenare cu vapori de apă s-a obținut din frunze și herba cantități mici de ulei eteric de culoare brun închis, cu miros de tutun, care se solidifică la 20° și conține alcool metilic, etilic, butilic (trimetilcarbinol), esteri acetic și formic, aldehidă acetică, formaldehidă, aldehidă propionică, izobutirică și cetone (acetonă) [41, 42]. În timpul antrenării cu vapori de apă a plantei se produce un gaz bogat în CO_2 și probabil formaldehidă [41].

Rădăcina. Conține cantități mici de alcaloizi, 0,15—0,36% rădăcină uscată [9, 11, 43]. Predomină hiosciamina, scopolamina aflîndu-se numai în urme [12]. Mai conține meteloidină și tigloilmeteloidină [19], ditigloil-3,7-dihidroxitropan (circa 10% din alcaloizii totali) [21, 44], cuschigrină [23, 45], scopină, scopolină și apoatropină [19].

Pe lîngă fenoloxidaze active față de difenoli rădăcina mai conține și monofenoloxidază [31], putrescein-N-metiltransferază, N-metilputresceinoxidază [46] și atropinoxidaza care apare în toată planta [47].

Acizii organici predominanți sînt în rădăcină acizii piruvic și α-cetoglutaric [34]; s-a mai găsit acid citric (11 mg%) [8].

În general, speciile de *Datura* nu conțin practic cumarine [48], dar în rădăcina de *D. stramonium* var. *godronii* s-au găsit scopoletină și urme de esculetină și esculină [49].

Tulpina. Este cea mai săracă în alcaloizi (0,09—0,24% tulpină uscată) [9, 11, 13, 50], deși cantitatea lor crește înspre vîrf; dacă sub prima ramificație conținutul a fost 0,14—0,25%, acesta a crescut treptat pentru ca la internodiul 5—6 să ajungă 0,27—0,50% [13, 50].

Florile. Ele sînt bogate în alcaloizi (0,43—0,55%, flori uscate) [11, 64]. După unii autori, conținutul în alcaloizi al florilor nu-l atinge vreun alt organ în nici un moment al ontogenezei [64]. S-a izolat din flori *o*-feruloilglucoză, *o*-cafeoilglucoză și *p*-cumaroilglucoză [51]. Varietățile cu flori violete conțin și antociani. În diferite părți ale florilor s-a decelat lectină, o glucoproteină [144, 149].

Fructele. Sînt de asemenea bogate în alcaloizi [43]. În diferitele părți ale fructului imatur cu semințe, alcaloizii sînt inegal distribuiți; s-au găsit și diferențe de la o varietate la alta. În fructele de *D. stramonium* var. *tatula,* pericarpul, tegumentul seminal, endospermul și embrionul nu conțin alcaloizi, aceștia se găsesc numai în pulpa fructului. În fructul de *D. stramonium* var. *inermis,* alcaloizii sînt localizați numai în endospermul semințelor, iar în *D. stramonium* var. *godronii* numai în tegumentul și embrionul semințelor [66]. Conținutul în alcaloizi este diferit și după poziția pe care o ocupă fructele pe plantă; cele de la primul etaj conțin 0,12—0,25%, iar cele de la etajul trei 0,31—0,42% (material uscat) [13].

Dintre acizii organici, predomină acidul malic, mai ales în pericarpul fructului matur (1,155% fruct uscat). Placenta fructului conține îndeosebi acid citric (0,222%) [8] și acid α-cetoglutaric [57].

Scanned with OKEN Scanner

Semințele

Substanțe anorganice. Semințele conțin mai puțină cenușă decît frunzele (2,9—4,5%), cu următoarele componente: 34,7% P_2O_5, 20% K_2O, 17,6% MgO, 14% Na_2O, 5% SiO_2, 4% CaO, 4% Fe_2O_3 [4]; s-au mai identificat Mn și Cu. În semințele de *D. stramonium* var. *tatula* s-a găsit un conținut deosebit de mare de K [52].

Compuși organici. Conținutul în alcaloizi este similar cu cel al frunzelor (0,20—0,55%/semințe uscate) [4, 9, 11, 43, 53]. În semințele plantei din flora spontană s-au găsit numai 0,03—0,23% alcaloizi [17]. Predomină hiosciamina, care reprezintă 65—70% din total [10, 53], iar scopolamina 25—30% [10]. Pe lîngă alcaloizii principali, semințele mai conțin apoatropină, aposcopolamină, noratropină și puțină norscopolamină; nu s-a găsit tropanol [10].

S-a constatat că atropinesteraza din semințe nu este inhibată de fizostigmină și nu este activată de Mn [47].

Alcaloizii sînt însoțiți și în semințe de aminoacizi liberi, cei majori fiind asparagina și glutamina, pe lîngă care se mai semnalează alanină, fenilalanină, tirozină, iar după hidroliză treonină, serină, acid glutamic, acid aspartic, glicină, lizină, histidină și arginină [54]. Semințele conțin și lectină [144, 149].

Semințele conțin o cantitate relativ mare de lipide: 22—25% ulei gras semisicativ [4, 53, 55]. Dintre acizii grași participanți predomină acizii linolic (54—58,39%), oleic (27—28%) și palmitic (10,88—16%) [55, 141], însoțiți de acizii $C_{14:0}$ (0,13%), $C_{16:1}$ (0,46%), $C_{18:0}$ (2,17%), $C_{18:3}$ (0,76%), a căror componență calitativă și cantitativă variază chiar la aceeași plantă de la un an la altul [142]. Acidul daturinic, semnalat în literatura mai veche, s-a dovedit a fi un amestec între acizii palmitic și stearic [4]. Lipidele conțin 1—2,13% nesaponificabil [4, 142], în care s-a identificat sitosterol (66,92% din totalul nesaponificabil), campesterol (33,08%) [56, 142], stigmasterol, colesterol, colest-7-enol, 24-metilencolesterol, 28-izofucosterol, precum și numeroși 4-monometilsteroli ca 31-norlanost-8-enol, 4α-metilcolest-8-enol, 31-norlanosterol, lofenol, 24-metillofenol, 24-etillofenol, obtusifoliol, 31-norcicloartenol, 31-norcicloartanol, 4α, 14α, 24-trimetilcolesta-8,24-dienol, cicloeucalenol, gramisterol, citrostadienol și 4,4-dimetilsteroli ca lanost-8-enol, cicloartenol, lanosterol, 24-metilenlanost-8-enol, 24-metilencicloartenol, β-amirină, lupeol [146, 147].

Dintre acizii organici predomină acidul malic, care în semințele mature ajunge la 30 mg% [8]. Spre deosebire de alte părți ale plantei, semințele nu conțin acid piruvic [57]. Acidul glioxilic, care se găsește în urme, dispare complet din semințele în germinație. În semințele conservate timp îndelungat s-a găsit o cantitate mai mare de acid oxalilacetic [34].

S-a pus în evidență prezența unor hemaglutinine nespecifice, care pot fi inhibate de sînge, dar nu de glucoză [58]; ele se găsesc legate la grupul N-acetilglucozaminic din lanțul heteroglucidelor de la suprafața celulelor [59].

Scanned with OKEN Scanner

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Conținutul în alcaloizi totali ca și raportul între componenți cunoaște fluctuații mari în decursul unei perioade vegetative [19a, 23, 64]. Urmărindu-se variația ontogenetică a alcaloizilor totali concomitent la toate cele patru varietăți ale speciei, în 11 faze de vegetație, începînd de la plantula numai cu cotiledoane, la planta cu două frunze, 3—6 frunze, flori la prima și a doua ramificație, fructe imature la prima și a doua ramificație și, în fine, cu fructe mature, s-a constatat că curba de acumulare a alcaloizilor pe organe prezintă în general două maxime, unul la începutul înfloririi și al doilea la începutul fructificării; un al treilea maxim, mai puțin evident, se poate observa în faza cotiledonară [23]. În rădăcină, conținutul atinge un maxim la circa 35 zile de la încolțire, în tulpină la 20 zile, iar în frunze la 80—125 zile [12]. Alcaloizii prezintă și o variație diurnă; în frunze, conținutul cel mai mare se înregistrează dimineața [60, 63, 67, 68, 70], scade între orele 17 și 23, apoi crește în timpul nopții [69]; dacă la ora 8 dimineața s-a găsit un conținut de 0,30%, la ora 14 el era numai de 0,18%, ca la ora 19 să crească din nou la 0,28% [70]. În rădăcină, conținutul crește în orele de dimineață, atinge un maxim la ora 19 și scade în timpul nopții [69]. S-a urmărit de asemenea variația ontogenetică a diferiților alcaloizi. Hiosciamina, care se formează în rădăcină și se transformă în scopolamină în partea aeriană a plantei [19, 71], se găsește în aceasta în cantitate foarte mică în perioada vegetativă cînd predomină scopolamina; conținutul în hiosciamină crește la începutul înfloririi, devenind alcaloidul principal în perioada de maturitate a plantei, în timp ce conținutul în scopolamină scade mereu pînă la dispariție [19, 23, 44, 60, 72]. Cuschigrina apare de la început în rădăcină, iar în celelalte părți ale plantei în faze mai tîrzii. Ditigloilteloidina se formează în paralel cu hiosciamina [23].

Clorofila sporește concomitent cu alcaloizii în timpul înfloririi plantei [73a].

În decursul ontogenezei variază și acizii organici, inclusiv aminoacizii, în toate organele plantei. Astfel, acidul citric prezintă în frunze două maxime, înainte de înflorire și la mijlocul perioadei de înflorire; variația conținutului în acid malic urmează o curbă în formă de clopot, cu minim în prima și ultima perioadă din ciclul vegetativ al plantei [8]. Cantitatea celor doi acizi variază mult și în decursul a 24 ore [8]. Dintre cetoacizi, acizii α-cetoglutaric și piruvic predomină în toate organele și în toate stadiile de dezvoltare, în timp ce acizii oxalacetic și glioxilic sînt detectabili numai în urme, sau uneori lipsesc. Ocazional, în unele organe apar alți 4 cetoacizi încă neidentificați [34]. Acidul α-cetoglutaric se găsește în cantitatea cea mai mare (341 μg/g organ proaspăt) în placenta fructelor mature, iar acidul piruvic în rădăcinile laterale în faza de coacere (34,9 μg/g organ proaspăt) [57]. Variația diurnă a celor doi cetoacizi merge paralel, conținutul maxim în frunzele și tulpina plantei tinere situîndu-se la ora 15, iar în planta în floare la amiază; conținutul minim în ambele faze de vegetație, s-a înregistrat la ora 6 dimineața [34].

Între conținutul în aminoacizi liberi (ornitină, prolină, acid glutamic) și conținutul în alcaloizi s-a putut stabili în general o corelație inversă,

Scanned with OKEN Scanner

atunci cînd creşte conţinutul în alcaloizi, scade în aminoacizi [23]. Leucina şi izoleucina par să fie corelate pozitiv [74].

Esterazele hidrolizante, active asupra hiosciaminei şi scopolaminei, variază de asemenea în timpul ontogenezei, acţiunea lor dispare în organele aeriene la maturarea fructelor. În rădăcini acţiunea hidrolizantă este foarte intensă şi nu diminuează decît foarte puţin la începutul maturaţiei fructelor [30].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Experienţele privind influenţa diferiţilor factori externi asupra speciei *D. stramonium* şi a varietăţilor sale, ca dealtfel şi asupra altor specii ale genului, sînt foarte numeroase; fiind plante foarte reactive la diverse teste, speciile de *Datura* sînt utilizate de mulţi cercetători ca material experimental.

Temperatura joasă influenţează negativ atît dezvoltarea plantei cît şi conţinutul ei în alcaloizi. Temperaturile scăzute din toamnă determină o scădere bruscă a procentului de principii active; la —1,5° frunzele pierd aproape jumătate din conţinutul lor în alcaloizi [68, 75].

Fiind o plantă heliofilă, lumina intensă şi de lungă durată favorizează atît producţia de masă verde cît şi creşterea conţinutului în alcaloizi [76—78, 105b], mărind în mod special pe cel de scopolamină [78]. Sporirea alcaloizilor se realizează şi prin expunerea seminţelor sau a plantei timp de trei zile înainte de recoltare, la lumină UV, obţinîndu-se o creştere a alcaloizilor din plantă, în special a hiosciaminei, pînă la 196,4% [79, 80].

Conţinutul în alcaloizi este influenţat şi de condiţiile de climă [70, 75]. Astfel, la noi în ţară, în experienţe din acelaşi an cu *D. stramonium* var. *tatula*, s-a înregistrat în stepa Dobrogei un conţinut al alcaloizilor din frunzele uscate de 0,48%, în Banat 0,33%, în silvostepă 0,25% şi în regiunea muntoasă de la Măgurele (lîngă Braşov) 0,28% [70].

S-a observat că ploaia „spală“ alcaloizii din frunze, după ploaie conţinutul fiind mult scăzut [117].

Cele mai potrivite soluri pentru cultura plantei sînt cele profunde, fertile, bogate în humus şi calciu [70]. Umiditatea solului influenţează favorabil producţia de masă verde, dar negativ acumularea de alcaloizi [68, 70, 73b].

Aplicarea unor măsuri agrotehnice influenţează de asemenea producţia de masă verde şi de alcaloizi. Cu cît distanţa de semănat între plante este mai mare, cu atît producţia de masă verde şi de alcaloizi pe plantă este mai ridicată, totuşi o distanţă prea mare între plante influenţează negativ producţia la hectar. Distanţa optimă în cultură se consideră a fi de 40—50 cm între plante [16, 70, 90].

Cultivarea speciei în asociaţie cu alte plante a provocat influenţe alelopate. Astfel, în amestec cu lupin, conţinutul în alcaloizi a fost mai mare, iar în amestec cu mentă, mai mic decît în cultura pură [81].

S-a făcut observaţia că îndepărtarea florilor şi fructelor determină o creştere mai viguroasă a plantei, precum şi un conţinut mărit în alcaloizi [86, 137, 138].

Scanned with OKEN Scanner

Îngrăşămintele, în special cele azotate, influenţează favorabil cultura plantei, precum şi producţia de principii active [68, 82—84]. Îngrăşămintele minerale NPK dau un spor de alcaloizi la ha de 1,55—3,65 kg. Azotul este, după unii autori, mai eficient dacă este administrat ca NH_4NO_3 decît ca $(NH_4)_2SO_4$ [85, 86], după alţii dimpotrivă, se obţin cu $(NH_4)_2SO_4$ rezultate mai bune decît cu NH_4NO_3 sau $NaNO_3$, în special dacă pH-ul solului este de 5,3—5,9 [87]. Prin aplicarea de N creşte numărul de frunze, greutatea rădăcinilor, tulpinilor, frunzelor şi seminţelor cît şi randamentul în alcaloizi la ha, dar nu sporeşte procentul de alcaloizi în diferitele organe. Asocierea de P la N măreşte efectul acestuia, ceea ce nu se constată în cazul adaosului de K [87, 88, 89b]. Creşterea producţiei de seminţe la ha, ca urmare a aplicării îngrăşămintelor minerale, duce la un spor corespunzător de ulei gras, dar conţinutul procentual al seminţelor în ulei gras nu este afectat [55].

Acţiunea unor oligoelemente ca Mo, Li, Ni, Cu, Mn, B, Co asupra dezvoltării plantei şi a conţinutului în principii active a fost urmărită atît în experienţe de laborator cît şi în cîmp [83, 91—95]. Mo are o influenţă pozitivă asupra conţinutului în alcaloizi, nu şi asupra aminoacizilor liberi [92]. Prin tratarea seminţelor cu soluţii de $CuSO_4$ sau $MnSO_4$, se obţine o creştere a producţiei de masă verde [93]. Calciul este fără efect sau acţionează chiar negativ asupra alcaloizilor [93], dar măreşte cantitatea de aminoacizi liberi din plantă [96]. Prezenţa în sol a calciului în cantitate mare, inhibă sau suprimă acţiunea oligoelementelor. B, Mn, Co şi Mo măresc producţia şi conţinutul în alcaloizi al plantei cu peste 10% [83, 95]; în cele mai multe cazuri conţinutul în alcaloizi a putut fi mărit prin adaos de Cr, B, V, Mo, U, Cu, W [97]. Zn pare să fie fără efect [97]. Li din sol influenţează favorabil conţinutul plantei în clorofilă, alcaloizi, ornitină şi fenilalanină, dar un adaos suplimentar sau o doză prea mare poate duce la o scădere considerabilă a acestora în frunze şi rădăcini [94, 148]. Fericianura de potasiu stimulează atît creşterea plantei cît şi acumularea de alcaloizi [98].

S-a încercat stimularea formării alcaloizilor prin adaos nutritiv de aminoacizi; prolina, într-o concentraţie mai mare de 0,3 mg% a mărit raportul scopolamină/hiosciamină [99]. Conţinutul în alcaloizi a crescut în plante dezvoltate din seminţe menţinute în soluţie de 10 mg% triptofan [74, 97] sau prin injectarea unei soluţii de arginină în planta în creştere [95].

Dintre numeroase alte substanţe testate, unele au avut efect pozitiv, altele negativ, asupra conţinutului în componenţi activi. Cloramfenicolul, de ex., în soluţie de 20 mg%, a mărit conţinutul în alcaloizi totali cu 33% [74]. Penicilina adăugată în cultură hidroponică sau pe vîrfurile vegetative a mărit producţia de alcaloizi, dar nu prin creşterea procentuală a alcaloizilor, ci ca urmare a sporirii masei verzi. Acidul ascorbic şi cheline au inhibat creşterea şi au micşorat conţinutul în principii active, iar santonina şi cumarina, deşi au stimulat dezvoltarea plantei, au produs o scădere a alcaloizilor [100]. Acidul indolilacetic a stimulat, dar hidrazida acidului maleic [100] a scăzut producţia de alcaloizi, acidul 2,4-diclorfenilacetic [74], Amo-1618 [101], acidul N-dimetilaminosuccinic şi clorura de (2-cloretil)-trimetilamoniu [101—103] au avut influenţă negativă. β-Hidroxietilhidrazina în concentraţie de 1% a produs o diminuare aprecia-

Scanned with OKEN Scanner

bilă a alcaloizilor, în schimb în diluție de 0,01 și 0,0001% a provocat o sporire a lor, în special în rădăcină, cu 230, respectiv 219% față de martor [101]; kinetina nu a produs modificări [103]. Dimetilsulfoxidul aplicat la *D. tatula*, a mărit conținutul alcaloizilor în frunze, tulpini și rădăcini cu 10%, 25% resp. 85% [104].

Rezultatele experiențelor cu acid giberelic sînt contradictorii, ele depinzînd de doza și modul de administrare. Acidul giberelic aplicat semințelor înainte de germinare, provoacă o creștere pînă la 150% a alcaloizilor în plantă, în toate stadiile de dezvoltare, sporul fiind cu atît mai accentuat cu cît diluția soluției este mai mare (2,5 mg%) [105a]. Dacă soluția de acid giberelic care se aplică pe părțile aeriene este mai concentrată (10 mg%), se stimulează creșterea tuturor organelor plantei, dar scade conținutul procentual de alcaloizi în frunze și tulpini [104, 106]. Aplicarea tratamentului unor mutanți pitici de *Datura stramonium* var. *godronii* a dus la creșteri spectaculoase, greutatea plantei sporind cu 294% și alcaloizi pe plantă cu 181% față de plantele netratate [131b]. În rădăcină în schimb se înregistrează un spor în alcaloizi de circa 50% [105a, 107—109]. Suplimentarea tratamentului cu acid giberelic cu oligoelemente a modificat efectul acestuia; acid giberelic cu Zn a mărit simțitor conținutul în alcaloizi, pe cînd cu Cu a diminuat acest conținut [97]. În experiențele cu acid giberelic s-a înregistrat în general o mărire a conținutului plantei în glucide totale, inclusiv amidon [103], o reducere a conținutului în clorofilă [103, 104] și în aminoacizi [97], dar nu s-a observat vreo influență asupra acumulării substanțelor anorganice [97].

Acumularea acizilor organici din plantă a putut fi influențată cu soluții de glucoză (1—30%), acestea mărind conținutul de acid piruvic din frunze, fără a afecta pe cel al acidului α-cetoglutaric [110].

Aplicarea pe frunze a unei soluții de fitat de sodiu a indus în plantă sinteza unui factor antiviral cu o masă moleculară mare, lipsit de fitotoxicitate, capabil să imprime unei plante un anumit grad de rezistență față de o infecție virală [111].

Infectarea rădăcinii cu virusul mozaicului tutunului a provocat o creștere cu 20% în conținutul de alcaloizi totali ai plantei [112]; acesta și alte virusuri, măresc activitatea β-1,3-glucanhidrolazei în lamina frunzelor [113]. Prin infectare localizată cu virusul mozaicului tutunului s-a indus o rezistență sistemică la frunze; din extractul crud al frunzelor rezistente s-a separat, prin fracționare, factorul cu acțiune inhibitoare, împreună cu fracțiunea ARN [114].

Virusul X al cartofului provoacă variații considerabile în conținutul de aminoacizi liberi și în amide; la începutul infecției frunzele au un nivel scăzut în acești compuși, dar în timpul reproducerii intensive a virusului cantitatea lor crește de circa 6 ori, ceea ce stimulează reproducerea virusului [115], scade totodată conținutul în alcaloizi [112, 116] și se constată o dereglare a biosintezei ARN-ului [118].

Infecții cu diferite ciuperci (ca *Alternaria crassa*), provoacă o scădere apreciabilă a alcaloizilor [119]. Ciuperca *Monilinia fructicola* induce apariția în plantă a unor fitoalexine, dintre care s-au izolat și caracterizat lubimina, 4-hidroxilubimina, capsidiolul și 2,3-dihidroxigermacrenul, toate cu structură sesquiterpenică [120, 121].

Scanned with OKEN Scanner

Apariţia unei tumori în tulpina plantei provoacă o perturbare profundă în metabolismul glucidic al ţesutului, conţinutul în mono-, di- şi triglucide, în amidon şi în celuloză scade, în schimb sporesc dextrinele, mucilagiile, pectinele şi hemiceluloza [122], activitatea peroxidazei rămînînd nemodificată [123].

Ameliorarea plantei a vizat în primul rînd creşterea conţinutului în scopolamină.

Hibridarea intraspecifică între *D. stramonium* şi *D. tatula* a dat indivizi cu o mare diversitate în conţinutul de alcaloizi, ceea ce demonstrează că *D. stramonium* şi *D. tatula* sînt două varietăţi ale aceleiaşi specii [18].

Prin hibridare încrucişată, interspecifică, între *Datura stramonium* de tip hiosciamină şi *D. ferox* de tip scopolamină, s-a obţinut un hibrid cu însuşirile morfologice (deci masă verde mare) ale speciei *D. stramonium* şi componenţa alcaloidică a speciei *D. ferox,* 90—95% scopolamină [19b]. În contrast, hibridul dintre *D. stramonium* şi *D. discolor* a moştenit spectrul alcaloidic al partenerului *Datura stramonium* [128].

Urmărindu-se timp de 6 generaţii conţinutul în alcaloizi al rădăcinilor hibridului *D. stramonium* × *D. ferox,* s-a constatat că spectrul alcaloidic format din alcaloizii hiosciamină, scopolamină, 3 α-tigloiloxitropan, meteloidină, 7-hidroxi-3,6-ditigloiloxitropan, 3,6-ditigloiloxitropan şi urme de tropan, a rămas acelaşi pînă în F5, semnalîndu-se numai variaţii cantitative, în F6 rădăcinile au conţinut numai hiosciamină şi scopolamină, la toate generaţiile predominînd hiosciamina [129].

S-au întreprins experienţe cu altoiri pentru a putea urmări biogeneza alcaloizilor şi influenţa îngrăşămintelor asupra acesteia, cît şi cu scopul obţinerii de plante ameliorate. S-a altoit *D. stramonium* pe rădăcina de *D. metel* şi invers; în ambele cazuri s-au transmis conţinutul mai ridicat în alcaloizi totali şi proporţia mai mare de hiosciamină caracteristice speciei *D. stramonium* [130].

Poliploidia indusă prin colchicină a dat plante tetraploide (2n=48), cu modificări morfologice şi o mare varietate de conţinut în alcaloizi [14]. Poliploizii naturali sau induşi au un conţinut cu 20—68% mai mare în alcaloizi decît formele diploide, nu numai per plantă (care este mai bine dezvoltată) ci şi procentual pe unitate de greutate fără ca raportul între alcaloizi să fie modificat [124—126]. La tetraploizi, în special rădăcina este mai bogată în alcaloizi [126]. Deoarece la *Datura* sp. conţinutul în alcaloizi este condiţionat genetic, el poate fi mărit îndeosebi prin hibridare între tetraploizi, urmată de selecţie [127]. Rezultate interesante s-au obţinut prin altoire reciprocă între di- şi tetraploizi. Conţinutul cel mai mare de alcaloizi pe plantă s-a obţinut cu altoi tetraploid pe rădăcină diploidă [127].

Pentru obţinere de mutanţi s-au folosit tratamente cu raze X, raze gama şi substanţe chimice. La var. *godronii* cu raze X s-au obţinut mutanţi cu conţinut foarte scăzut în alcaloizi şi autotetraploizi cu conţinut ceva mai ridicat; nu s-a semnalat apariţia vreunui alcaloid nou [131a, 132]. S-au iradiat cu raze gama de ^{60}Co seminţe de la var. *stramonium, inermis* şi *tatula;* pe lîngă modificări morfologice, care au dispărut treptat pînă la generaţia a treia, s-a produs o creştere în conţinutul de alcaloizi totali, fără modificarea naturii sau proporţiei lor [89a, 133, 134].

Scanned with OKEN Scanner

Dintre substanțele chimice mutagene au fost experimentate etilenimina, N-nitrozoetilureea, nitrozometilureea, dimetilsulfatul, 1,4-bisdiazoacetilbutanul; în general, conținutul în alcaloizi și în special cel în scopolamină a rămas neafectat, dar au existat și excepții, în special o formă tetraploidă a prezentat un conținut în alcaloizi de 1,5 ori mai mare decît cel al plantelor de control [135, 136, 139].

Iradierea cu raze γ combinată cu aplicarea de clorcolinclorid (CCC) a dus la o creștere a conținutului în alcaloizi al rădăcinii pînă la 533% [150].

Bibliografie

1. S. DANERT, *Pharmazie*, 9, 349 (1954).
2. K. WEIN, *Fedde Rep. Bh.*, **66**, 119 (1932).
3. E. F. HEEGER și W. POETHKE, *Pharmazie*, **3**, 226 (1948).
4. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, p. 1106.
5. M. WINKLER, *Pharm. Zentralhalle*, **73**, 614 (1932).
6. O. H. MILLER și L. FISCHER, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **35**, 23 (1946).
7. ST. JONAS, *Magyar Gyogysc. Tars*, **6**, 307 (1930).
8. R. POHLOUDEK-FABINI, și H. WOLLMANN, *Pharmazie*, **17**, 5 (1962).
9. B. PATER, *Pharm. Monatsh.*, **4**, 63 (1923).
10. J. M. PELT et al., *Ann. Pharm. Franc.*, **25**, 59, 101 (1967).
11. J. FELDHAUS, *Arch. Pharm.*, **243**, 328 (1905).
12. S. I. BALBAA, et al., *Bull. Fac. Pharm. Univ. Cairo*, **1**, 177, 191 (1961—62); **2**, 65 (1963).
13. E. MATEESCU și S. BERCOVICI, *Comun. Acad. RPR*, **11**, 559 (1961).
14. V. RAICU et al., *Rev. Biologie, București*, **7**, 382 (1962).
15. E. SZANTHO, Teză, Fac. Farm. Cluj, 1965.
16. E. SZANTHO și I. FUZI, *Rev. Med. (Tîrgu Mureș)*, **10**, 15 (1964); *Farmacia*, **13**, 533, 599 (1965).
17. A. YANEVA și N. STOYANOV, *Farmatsyia (Sofia)*, **15**, 96 (1965).
18. T. MAMORU et al., *Shoyakugaku Zasshi*, **24**, 65 (1970).
19. A. ROMEIKE, a. *Pharmazie*, 8, 668, 729 (1953); *Flora*, **143**, 67 (1956); *Planta Med.* **8**, 491 (1960); *Naturwiss.*, **49**, 281 (1962); b. *Kulturpflanze*, 9, 171 (1961); **10**, (140) (1962); *Bull. Soc. Bot. France*, *1*, 47 (1962).
20. N. OSWALD și H. FLÜCK, *Sci. Pharm.*, **32**, 136 (1964).
21. W. C. EVANS și M. WELLENDORF, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1991.
22. E. H. SAROVA et al., *Khim. Prir. Soedin*, **13**, 126 (1977).
23. G. VERZAR-PETRI, „3. Internat. Symp. Biochem. Physiol. Alkaloide", Halle, 1965, Akad. Verlag, Berlin 1966, p. 557; *Pharmazie*, **21**, 48 (1966); *Acta Pharm. Hung.*, **31**, 22 (1961).
24. W. C. EVANS, *Abhandl. Deutsch. Akad. Wiss., Berlin, Chem. Geol. Biol.*, **4**, 167 (1963).
25. J. D. PHYLLIPSON și S. S. HANDA, *J. Pharm. Pharmacol.*, **25** (Suppl.) 116P (1973); *Phytochemistry*, **14**, 999 (1975).
26. F. GSTIRNER și G. STEIN, *Pharmazie*, **7**, 362 (1952).
27. B. T. CROMWELL, *Biochem. J.*, **37**, 722 (1943).
28. J. M. DANZE et al., *J. Pharm. Belg.*, **23**, 3 (1968).
29. E. SANDFORT, *Angew. Botanik*, 22, 1 (1940).
30. L. COSSON și R. R. PARIS, *Compt. Rend.*, **265**, 202 (1967).
31. Y. SUSUKI, *Phyton (Buenos Aires)*, **21**, 7 (1964).
32. M. V. FERRI și C. A. GUZMAN, *Phyton (Buenos Aires)*, **27**, 137 (1970).
33. M. E. CONKLIN și H. H. SMITH, *Am. J. Bot.*, **58**, 688 (1971).
34. E. PAPKE și R. POHLOUDEK-FABINI, *Pharmazie*, **19**, 527, 610 (1964).
35. K. HERMANN, *Pharmazie*, **13**, 266 (1958); *Arch. Pharm.*, **292**,, 325 (1959).
36. E. GUNTHER et al., *Pharmazie*, **7**, 39 (1952).
37. E. STEINEGGER și D. SONANINI, *Pharm. Acta Helv.*, **36**, 662 (1961).
38. H. WOLLMER, *Arch. Exp. Path. Pharmakol.* **176**, 55 (1934).

Scanned with OKEN Scanner

DIGITALIS PURPUREA L.

Dintre cele circa 30 specii ale genului, numai *Digitalis purpurea* L. și *Digitalis lanata* Ehrh. sînt importante pentru terapeutică, deși toate speciile conțin principii active similare și farmacologic active. *Digitalis purpurea* L. *(Scrophulariaceae),* plantă ierboasă, bienală, rareori anuală, cunoscută la noi sub numele de degețel roșu, se întîlnește în flora spontană din vestul Europei, din nordul Spaniei pînă în Norvegia și în special în R. F. Germania. Specia fiind absentă în regiunea mediteraneană, nu a fost cunoscută de vechii greci și romani, nici de medicii arabi. Acțiunea cardioactivă, atît de importantă, a fost recunoscută abia la sfîrșitul secolului al XIX-lea. Producția din flora spontană fiind insuficientă pentru necesitățile terapeutice, specia este astăzi cultivată în numeroase țări ca Olanda, Marea Britanie, S.U.A., U.R.S.S., Austria, Elveția, țările balcanice.

În scop farmaceutic se recoltează frunzele, *Folium Digitalis purpureae,* care se utilizează mai ales sub formă de pulbere și tinctură, pentru acțiunea cardiotonică. Semințele servesc la extragerea unor principii active.

Se cultivă și ca plantă ornamentală, existînd varietăți horticole cu flori roșii-purpurii, roz și albe.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele

Substanțe anorganice. Conținutul frunzelor uscate în cenușă variază între 6,6—14,4% [1, 2]. Au fost găsite în frunze (p.u.) următoarele elemente: 1,99% K, 0,93% Ca, 0,93% P, 0,238% S, 0,11% Mg, 0,023% Na, 84,3 mg% Al, 61 mg% Fe, 8 mg% Zn, 1,6 mg% B, 0,94 mg% Cu, 0,115 mg% Mo [3], 0,038—0,084 mg% Co [4] și cantități relativ mari de Mn [5]; 35—366 mg% Mn în frunzele plantelor crescute pe terenuri acide [6, 7, 8], față de 5—11 mg% în cele de pe terenuri calcaroase [3, 6]. Microelementele Mn, Mo, Cr, Ni, V, Sr, B se acumulează în frunze mai mult decît în rădăcini, făcînd excepție Cu, care se găsește în cantitate mai mare în rădăcini [9].

Compuși organici. Cei mai importanți componenți organici din frunze sînt compușii steroidici; răspunzători de acțiunea cardioactivă sînt glicozidele cardiotonice din grupa cardenolidelor (vol. II, p. 1016 ș.u.). Dat fiind importanța acestora, ele au fost amănunțit studiate din numeroase puncte de vedere [10—13], între altele și cu privire la lo-

calizarea lor în cadrul celulei vegetale, constatîndu-se că sînt prezente mai ales în constituenţii citoplasmatici, mitocondrii, cloroplaşti, ribozomi şi numai puţin în fracţiunea nucleară [14, 15].

Conţinutul în cardenolide totale variază în limite foarte largi (0,140—0,659% p.u.) [16, 17, 123]. Glicozidele cardiotonice se grupează după agliconul lor în general în patru serii: seria A cuprinde glicozide cu aglicon digitoxigenină, seria B cu aglicon gitoxigenină, seria C cu aglicon digoxigenină, iar seria D cu aglicon diginatigenină. Unii autori cuprind glicozidele cu aglicon 16-formilgitoxigenină (gitaloxigenină), care aparţin seriei B într-o serie separată denumită seria E. Glicozidele cardiotonice din *D. purpurea* aparţin numai seriilor A şi B. (vezi şi la *Digitalis lanata*).

Din seria A s-au izolat şi identificat purpureaglicozida A [18], digitoxina (digitalina [19]) [20], glucodigitoxigenin-bisdigitoxozida [21], digitoxigenin-bisdigitoxozida [22], glucoevatromonozida, glucodigifucozida, digiprozida (digitoxigenin-fucozida) [21, 23], glucodigitoxigenin-glucometilozida, digitoxigenin-glucometilozida [21], digitoxigenin-monodigitoxozida (evatromonozida) [22], odorozida H [23, 24], odorobiozida G [21].

Din seria B fac parte purpureaglicozida B [18], gitoxina [26, 27], glucogitoxigenin-bisdigitoxozida [21], gitoxigenin-bisdigitoxozida [22], glucogitorozida [21], gitoxigenin-monodigitoxozida (gitorozida, gitozida) [22, 23, 28], digitalinum verum [29], acetildigitalinum verum (gluco-gitoxigenin-acetildigitalozida) [30], strospezida [23], gitorina (gitoxigenin-monoglucozida) [31—33], glucogitaloxina [24, 25], gitaloxina [24], glucogitaloxigenin-bisdigitoxozida [21], gitaloxigenin-bisdigitoxozida [22], glucolanadoxina [21], gitaloxigenin-monodigitoxozida (lanadoxina) [22], glucoverodoxina, verodoxina [24], 16-acetilgitoxina [12, 21].

Raportul între glicozidele din seria A şi B variază în limite largi [34, 35]. În planta din flora spontană, cardenolidele din seria B pot să reprezinte 60—80% din total. În populaţii ameliorate, îmbogăţite în glicozide din seria A, cele din seria B pot să reprezinte numai 6—18% din total [17]. Glicozidele luate în parte variază în limite largi. Purpureaglicozida A este semnalată în cantitate de 9,6—120 mg% [21, 36], digitoxina 2—140 mg% [21, 24, 34, 36, 37], purpureaglicozida B 3—80 mg% [21, 36, 37], glucogitaloxina 3—100 mg% [21, 24, 36], gitoxina 2—97mg%, gitaloxina 1—82 mg% [21, 24, 36, 37], strospezida 2—20 mg%, glucoverodoxina 5—40 mg% [21, 36, 37], verodoxina 2—20 mg% [21, 36]. Celelalte glicozide se găsesc în cantităţi mici de sub 5 mg% [21]. Variaţia mare în conţinutul glicozidelor secundare, cum sînt digitoxina, gitoxina sau gitaloxina, se datoreşte şi transformărilor suferite de glicozidele primare (cum sînt purpureaglicozida A, purpureaglicozida B, glucogitaloxina) în timpul uscării şi prelucrării. După unii autori, în planta proaspătă s-ar găsi numai glicozide primare [36], iar în frunzele stabilizate acestea ar reprezenta 70—100% din total [38]. În frunzele uscate sînt semnalaţi şi agliconii glicozidelor, respectiv digitoxigenina, gitoxigenina şi gitaloxigenina, în cantităţi de 0,1—1 mg% [21].

Glicozidele digitanolice care însoţesc cardenolidele [12] au structură steroidică, dar sînt lipsite de acţiune cardiotonică (vol. II, p. 1157). Digipurpurina care se găseşte în cantitatea cea mai mare reprezintă pînă la 14% din totalul de glicozide (cardenolide + digitanolide)

Scanned with OKEN Scanner

[39—41], digifoleina circa 3% [39, 41], iar diginina circa 2% [23, 39, 42]. Alte glicozide digitanolice cum sînt lanafoleina [42, 43], digipronina [23, 40], digitalonina [23], digacetinina [40], purpnina [23, 40] și purpronina [23], se găsesc în cantități sub 1% p.u. [40].

O altă grupă de glicozide steroidice necardioactive o formează saponinele spirostanice (vol. II, p. 1025), cum sînt digitonina, izolată întîi din semințe, apoi și din frunze [44], gitonina [43], tigonina, F-gitonina [45, 46], degalactotigonina [45] și purpureagitozida, o saponină bisdesmozidică avînd ca aglicon un derivat 22-hidroxifurostanic [40]. Digonina semnalată în frunze este o saponină care nu formează colesteridă și eliberează prin hidroliză acidă o sapogenină neidentificată [47]. Conținutul frunzelor în saponine totale este de circa 1% p.u. [49].

Raportul între diferitele saponine variază mult cu proveniența; în plante din flora spontană a Marei Britanii s-a găsit ca aglicon major gitogenina și numai urme de digitogenină și tot acolo, în unele linii cultivate, a predominat digitogenina alături de gitogenină, tigogenina găsindu-se în cantități foarte mici [48]. În alte proveniențe s-au identificat numai tigogenină și gitogenină [45, 49].

Alți compuși cu nucleu steranic prezenți în frunze, ca dealtfel în toată planta, sînt sterolii și unele triterpene tetraciclice, parte din ei esterificați cu un acid α,β-nesaturat cu 10 atomi de carbon, parte glicozidați. Dintre derivații steranici din clasa triterpenoidelor de tip 4,4-dimetilsterol, frunzele conțin cicloartenol și 24-metilcicloartenol (70, respectiv 30% din totalul lor) ambii numai în stare liberă. Dintre triterpenele de tip 4-monometilsterol sînt prezenți cicloeucalenol (80% din totalul lor), 24-etilenlofenol (10%), 24-metilenlofenol (5%) și obtusifoliol (5%), toți esterificați. Dintre sterolii propriu-ziși, sitosterolul, fucosterolul și izofucosterolul formează împreună 53—58% din totalul de fitosteroli; s-au mai găsit stigmasterol, campesterol, colesterol și 24-metilencolesterol, liberi sau esterificați [48].

În afară de steride, lipidele din frunze și herba cuprind gliceride ale acizilor saturați C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16} și C_{18} și ale acizilor nesaturați $C_{16:1}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ și $C_{18:3}$ Predomină acizii C_{18} și C_{16} [48].

Dintre constituenții cerurilor cuticulare s-au izolat alcani din seria C_{12}—C_{34}, între care predomină cei cu număr impar de atomi de carbon, C_{33}, C_{31} și C_{29}, care sînt însoțiți de izomeri ramificați în majoritatea lor tot cu număr impar de atomi de carbon, prezenți fiind și cîțiva compuși mononesaturați [48].

Glucidele sînt reprezentate mai ales prin glucoză [50]. Compușii glucidici cuprind și uridinfosfat-glucide, cum este uridinfosfat-digitoxoza [51] și derivați ciclohexanonici [52].

Compușii polifenolici din frunze sînt reprezentați în primul rînd prin flavone, mai ales prin derivați ai luteolinei, care a fost prima flavonă izolată din această specie și denumită digitoflavonă [53, 54]. Ea se găsește îndeosebi ca luteolin-7-glucozidă (0,3%), precum și sub formă de glucuronoxilobiozidă [55], 7-glucuronidă și 7-glucosilglucuronidă [56]. S-au mai izolat digicitrină (5,5′-dihidroxi-3, 6, 7, 8, 3′, 4′-hexametoxiflavonă) [57], hesperidină, apigenină, dinatină (hispidulină), chrisoeriol și nepetină [114]. Se pare că frunzele de degețel roșu conțin mai

multă hesperidină decît *Citrus medica*, ceea ce face ca ele să fie o sursă bogată în bioflavone [58].

Se găsesc în frunze antrachinone [59], care cuprind mai ales derivați ai alizarinei. Antrachinona principală, denumită impropriu digitoluteină, este 3-metilalizarin-1-metileter [60—63]. Ea este însoțită de 3-metilalizarină [62], 4-hidroxidigitoluteină [63], 1-metoxi-2-metilantrachinonă, 3-metoxi-2-metilantrachinonă [62], digitopurponă (1, 4, 8-trihidroxi-2-metilantrachinonă), fomarină (1,6-dihidroxi-3-metilantrachinonă), 6-metileterul fomarinei, precum și de izocrizofanol (1,8-dihidroxi-2-metilantrachinonă) [63].

Dintre acizii fenolici s-au semnalat în frunze acizii cafeic, ferulic și *p*-cumaric [64], însoțiți de alți acizi organici ca acizii succinic, izovalerianic, butiric, propionic, acetic, formic [65], citric și izocitric [66, 67]. Acidul ascorbic variază în frunzele proaspete între 63—114 mg%, iar în cele uscate între 273—734 mg% [68].

În frunze și herba s-a pus în evidență prezența enzimei digipurpuridaza [18, 69], care transformă glicozidele primare în glicozide secundare, precum și a unor enzime care transformă 4-colesten-3-ona în 5α-colestan-3-onă [70] și care separă lanțul lateral al colesterolului; ele sînt implicate în biosinteza cardenolidelor și se găsesc mai ales în plantule [71].

Alte substanțe azotate prezente în frunze sînt acetilcolina și colina (0,001, respectiv 0,1% p.u.) [72], precum și acidul nicotinic (0,01—0,1 mg% p.u.) [73].

Semințele. Ele conțin de asemenea numeroase glicozide cardiotonice din seria A și B, în cantitate totală de circa 0,5% p.u. [21]. Cercetările din ultima vreme au evidențiat și prezența unor cardenolide neîntîlnite în frunze [74, 75]. Dintre cardenolidele din seria A predomină glucodigifucozida [76, 77] (60 mg% p.u. [3]) și glucoevatromonozida (20 mg% [21]), însoțite de purpureaglicozida A [24, 77], glucodigitoxigeninbisdigitoxozida [21], odorobiozida G (digitoxigenin-glucozido-digitalozidă) [21, 78], digifucocelobiozida [75], precum și de purlanozida A și desglucopurlanozida A, izomeri ai lanatozidei A și respectiv acetil-digitoxinei [78].

Cardenolidele din seria B sînt mai numeroase; predomină digitalinum verum (170—200 mg% p.u.) [21, 27, 77, 79] și glucoverodoxina (110 mg%) [21, 24]. S-au mai izolat gitoxincelobiozida, care este o pentaglicozidă [75], purpureaglicozida B [21, 77], gitoxina, gitostina (gitoxigenin-glucozido-glucozido-digitalozidă) [77], neogitostina [75—77], aloneogitostina, glucogitofucozida [77], gitorocelobiozida (gitoxigenin-celobiozido-digitoxozidă) [75], glucogitorozida (gitoxigenin-glucozido-digitoxozidă) [21, 75], alodigitalinum verum (17α-gitoxigenin-glucozido-digitalozidă) [77], strospezida [23, 77], glucogitaloxina (20 mg%) [21, 24], verodoxina [24], glucogitaloxigenin-bisdigitoxozida, glucolanadoxina (15 mg%) [21], precum și o serie de derivați acetilați ca purlanozida B, izomer al lanatozidei B, acetilgitoxina γ [78], acetil-digitalinum verum (glucogitoxigenin-acetildigitalozidă) [77, 80] și acetilglucogitorozida (gitoxigenin-glucozido-acetildigitoxozidă) [77].

Conținutul semințelor în saponine este mai mare (5—6% p.u. [81]) decît al frunzelor, de aceea ele servesc ca materie primă pentru extragerea digitoninei, saponina majoră izolată încă din secolul trecut [20]. Di-

Scanned with OKEN Scanner

gitonina este însoțită de gitonină, tigonină și digalonină [45, 82], precum și de deglucodigitonină, deglucogitonină și deglucotigonină, tetraglicozide separate de fapt din digitonina comercială [45]. În timp ce digitonina se găsește în saponine sub ambele forme (25α și 25β), tigogenina și gitogenina se găsesc numai sub formă 25β, iar digalogenina numai sub formă 25α [40].

Semințele conțin circa 30% ulei gras cu 5% nesaponificabil, din care s-au izolat trei tipuri de compuși steroidici întîlniți și în frunze; dintre 4,4-dimetilsteroli fac parte cicloartenol și 24-metilcicloartenol, dintre 4-metilsteroli, 24-metilenlofenol, 24-etilenlofenol, obtusifoliol, 4α-metil-2-inosterol și cicloeucalenol, iar dintre 4-demetilsteroli, colesterol, campesterol, stigmasterol, β-sitosterol, fucosterol, 24-izofucosterol și 24-metilencolesterol [48]. În acest din urmă grup sînt prezenți și steroli cu Δ^7, ca 7-colestenol, 24-metilen-7-colestenol, 7-izofucostenol, 7-campestenol și alții [48, 83], care se găsesc atît esterificați în fracțiunea lipidică, cît și sub formă de glicozide; în ambele cazuri predomină β-sitosterolul [84, 85]. Din uleiul gras s-a mai izolat n-triacontan [86], precum și alcanoli [48].

Florile. În ele sînt de asemenea prezente cardenolide, cum sînt: digitalinum verum, glucoverodoxina, purpureaglicozida B și glucogitaloxina (lipsește purpureaglicozida A [87]), precum și steroli ca sitosterol, stigmasterol, campesterol, colesterol, 24-metilencolesterol [48] și glicozide spirostanolice [88]. Dintre glucidele din inflorescențe predomină fructoza [50].

Flavonoidele din flori cuprind în principal derivați ai apigeninei și luteolinei, cum sînt glucoapiosilapigenină, 7-glucozida luteolinei și o diglucozidă a luteolinei [89]. Din florile colorate s-au izolat derivați antocianici ca cianidol-3,5-diglucozida și un ester *p*-cumaric al pelargonidol-3,5-diglucozidei. Florile mai conțin numeroși alți polifenoli, dintre care s-au mai identificat acizii cafeic și clorogenic [89].

Rădăcina. Dintre cardenolide predomină digitalinum verum (13 mg% p.u.) [23], pe lîngă care s-au mai identificat glucoverodoxina, purpureaglicozida B și glucogitaloxina; lipsește ca și în flori purpureaglicozida A [87].

Sterolii esterificați ca și cei glicozidați sînt similari celor găsiți în frunzele tinere, dar conțin un procent mai mare de campesterol [48]. Dintre glicozidele spirostanolice, predomină gitonina [88].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

În timpul germinării semințelor s-a observat o descreștere a conținutului în cardenolide, urmată de o creștere rapidă în momentul formării primei frunze adevărate [88]. O cantitate apreciabilă de glicozide se găsește deja în primele frunze; pe măsură ce acestea se dezvoltă, conținutul în cardenolide crește, pînă cînd frunzele ajung de mărime mijlocie, apoi conținutul începe să scadă; frunzele tinere, cele mature mari și cele care încep să se îmbrunească sînt mai sărace decît frunzele din

Scanned with OKEN Scanner

regiunea mijlocie a rozetei bazale, indiferent de epocă sau de stadiul de vegetaţie [90]. Se poate afirma că frunzele de 80—90 zile sînt cele mai bogate, iar cele de 20 zile sau mai bătrîne de 110 zile, cele mai sărace în glicozide cardiotonice [87, 91—93].

În viaţa plantei se disting doi ani de vegetaţie. Frunzele rozetei bazale din primul an sînt mai bogate în cardenolide decît cele din anul doi de vegetaţie [35, 90, 91, 93—95]. Asupra perioadei de conţinut maxim din primul an de vegetaţie, părerile sînt împărţite. Cei mai mulţi autori situează acest maxim toamna, în lunile septembrie—octombrie [35, 96, 97], cînd vîrsta ontogenetică a plantei a atins 150—190 zile [88, 91, 93], după care conţinutul începe să scadă [91, 97]. După alţi autori însă, conţinutul maxim s-ar situa în luna iulie sau august, cînd planta are 140—150 zile [94, 98], înregistrîndu-se şi un al doilea maxim mai mic în luna octombrie [94]. În anul al doilea de vegetaţie, la desprimăvărare, frunzele care au supravieţuit iernii au un conţinut foarte mic de cardenolide, care începe să crească pe măsură ce planta se dezvoltă atingînd maximul, atît în frunzele rozetei bazale, cît şi în frunzele caulinare, în preajma butonizării, la 400—430 zile de viaţă, după care începe să scadă brusc, scădere care se prelungeşte pînă la fructificare [35, 91—93]. La frunzele caulinare, corelaţia între vîrsta lor şi conţinutul în cardenolide este diferită de aceea a frunzelor bazale; la primele, conţinutul descreşte de sus în jos, cele mai bogate fiind cele tinere de sub inflorescenţă [90, 99].

Asupra variaţiei diurne, părerile sînt, de asemenea, împărţite [100]. Unii cercetători admit că variaţia diurnă nu ar fi semnificativă, oscilaţiile care se înregistrează fiind în limite foarte mici [35, 90], cei mai mulţi recomandă însă recoltarea frunzelor în orele de amiază sau imediat după masă, cînd consideră că conţinutul în cardenolide ar atinge valoarea maximă [90, 101—103]; după unii autori, acest maxim se situează între orele 12—14 [91], după alţi autori, între orele 14—15 [90]. Pe timp însorit, amplitudinea maximă ar fi cu 1/5 mai mare decît pe timp noros [91]. În timpul nopţii, conţinutul scade [101, 102], sau nu se modifică [104].

Diferitele cardenolide prezintă variaţii proprii, care modifică raportul dintre ele în timpul ontogenezei. În organele tinere se formează întîi glucoverodoxină şi digitalinum verum, constituentul principal fiind în primele stadii glucoverodoxina, apoi raportul între glucoverodoxină şi digitalinum verum oscilează în jur de 1. La 40—80 zile conţinutul absolut în purpureaglicozida B şi glucogitaloxină este mic, iar purpureaglicozida A este abia sesizabilă. Pe măsură ce planta se dezvoltă, creşte cantitatea de purpureaglicozidă B şi glucogitaloxină. Purpureaglicozida A se acumulează mai tîrziu şi sporeşte pînă toamna [87, 91]. După unii autori, în primul an de vegetaţie raportul între glicozidele din seria A şi cele din seria B ar avea valoare constantă. Totuşi, alături de asemenea plante s-au găsit unele la care acest raport se modifică în favoarea cardenolidelor din seria B [17] sau din seria A [88, 91]. Valoarea raportului gitoxină/glicozide totale creşte în frunze pe măsură ce ele se dezvoltă, atingînd valoarea maximă în frunzele mari şi în cele care încep să se vestejească [90]. În anul al doilea de vegetaţie, în stadiul generativ, conţinutul în purpureaglicozida A este

Scanned with OKEN Scanner

de 2—4 ori mai mare decît în stadiul vegetativ [93]. În această fază a ontogenezei, glicozidele din seria A se acumulează mai ales în frunze, iar cele din seria B, mai ales în inflorescențe și rădăcini [88].

Conținutul în saponine se modifică încă în decursul germinării semințelor, cînd variază după o curbă cu două maxime: unul în timpul dezvoltării cotiledoanelor, al doilea în perioada formării primelor frunze adevărate. Raportul dintre diferitele glicozide spirostanolice se modifică și el; în timpul încolțirii semințelor scade conținutul în digitonină și crește cantitatea de gitonină, care se acumulează apoi în timpul dezvoltării plantei, mai ales în frunzele tinere, tulpini, rădăcini, boboci florali și în general în organele în dezvoltare; în frunzele bătrîne, florile mature și fructe se acumulează, în schimb, digitonina [88]. Deși sporirea saponinelor merge paralel cu cea a cardenolidelor, saponinele ating conținutul maxim mai tîrziu decît cardenolidele și anume la sfîrșitul toamnei. În anul doi de vegetație, corelația între vîrsta frunzelor și conținutul în saponine este inversă ca în cazul cardenolidelor: frunzele caulinare bătrîne sînt mai bogate decît cele tinere [88].

Sterolii prezenți în toate țesuturile plantei, variază atît cantitativ cît și calitativ, în funcție de organ și de faza de creștere [48]. În timpul germinării semințelor, conținutul în steroli scade. Odată cu formarea țesuturilor verzi, sterolii încep din nou să sporească, 24-metilcolesterolul prezent în semințe dispare gradat în timpul germinării, iar colesterolul și campesterolul scad treptat în timpul creșterii plantelor [83]. În plantule predomină β-sitosterolul; cu cît planta înaintează în vîrstă, sporește și conținutul în stigmasterol [83, 85]; acesta din urmă se acumulează mai ales în frunzele tinere și bobocii imaturi; la maturitatea acestora crește din nou β-sitosterolul. În frunzele tinere, sterolii se găsesc mai ales sub formă glicozidică, iar în frunzele mature mai mult ca steroli lipidici. În flori, fracțiunea de steroli lipidici sporește odată cu maturarea lor, acumulîndu-se apoi în fructe, mai ales în timpul coacerii [48].

În decursul dezvoltării plantei sporesc și glucidele din diferitele organe [50]. Acidul ascorbic atinge conținutul maxim în luna iunie, apoi scade treptat [68].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Observațiile făcute asupra factorilor climatici în decursul anilor pledează pentru o influență evidentă asupra formării cardenolidelor [35, 105]. Cultivîndu-se, de exemplu în Finlanda, aceeași populație de *D. purpurea* în sudul și nordul țării, s-a constatat că plantele din sud erau mai bogate în cardenolide decît cele din nord [106].

Fiind o plantă heliofilă, lumina influențează pozitiv acumularea principiilor active [92, 93, 95, 103, 107, 108]. Asupra formării fitosterolilor, lumina are însă o influență diferită; plantulele crescute la lumină conțin la 25 zile de la încolțire de circa 8 ori mai mulți steroli decît semințele din care s-au dezvoltat, pe cînd plantulele crescute la întuneric conțin aproximativ de două ori mai mulți steroli decît cele crescute la lumină [85].

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura mai ridicată exercită o influenţă favorabilă asupra producţiei de frunze şi a conţinutului în cardenolide, dar inhibă formarea inflorescenţelor [92].

În mod spontan, degeţelul roşu creşte pe soluri cu umiditate redusă. S-a observat, dealtfel, că anii secetoşi au o influenţă pozitivă asupra producţiei şi acumulării glicozidelor [103, 109]. Ploaia are efect favorabil asupra creşterii plantei [110], dar nu influenţează conţinutul ei în principii active [111]. S-a observat, pe de altă parte, că plantele crescute la altitudine sînt ceva mai bogate în cardenolide decît cele din cîmpie [92, 112].

Dintre măsurile agrotehnice, modul de înmulţire este important pentru dezvoltarea plantei şi conţinutul ei în principii active. Însămînţarea directă în pragul iernii este mai favorabilă pentru producţie şi conţinut în cardenolide decît plantarea [91]. Pe de altă parte, plantarea în cîmp, primăvara devreme, dă o producţie de frunze mai mare şi un spor de 14—30% a conţinutului lor de cardenolide decît menţinerea plantelor în casa de vegetaţie şi transplantarea în cîmp în luna mai [96]. S-a făcut observaţia că perioada de semănat determină momentul calendaristic cînd conţinutul în cardenolide atinge valoarea sa maximă; la plantele semănate toamna acest maxim s-ar situa în lunile iulie — august, iar la cele semănate primăvara, toamna [90], ceea ce ar putea explica aprecierile diferite asupra momentului optim de recoltare. Un spaţiu dintre plante mai redus (50/20 cm) dă o producţie mai mare de frunze, fără să influenţeze conţinutul în cardenolide [91, 92, 113]. S-a afirmat că înlăturarea inflorescenţelor în anul doi de vegetaţie ar avea un efect favorabil, întrucît obligă planta să se comporte ca în primul an de vegetaţie [35].

Rezultatele obţinute prin adaos de îngrăşăminte sînt uneori contradictorii. Aceasta se datoreşte în parte faptului că pH-ul solului ca şi umiditatea lui, interferează şi modifică efectul fertilizării. S-a observat că în anii ploioşi, planta are o capacitate mai mare de a utiliza îngrăşămintele minerale, pe cînd în anii secetoşi, îngrăşămintele pot fi chiar dăunătoare [110]. Deşi unii autori consideră că îngrăşămintele minerale au un efect chiar defavorabil asupra conţinutului în cardenolide [111], cei mai mulţi au găsit că ele măresc producţia de frunze, fiind fără efect, sau cu efect uşor pozitiv, asupra conţinutului în glicozide cardiotonice [98, 110, 115]. Ca urmare a sporirii producţiei de frunze se obţine şi un spor în producţia de cardenolide la ha [96]. Cu N administrat sub diferite forme s-au obţinut creşteri mici (4—8%) în conţinutul de cardenolide [35, 96]. P sau NP influenţează mai favorabil calitatea frunzelor decît N singur [35, 91, 103, 109, 110]; cu N sau NP s-a obţinut o mărire semnificativă a cantităţii de digitoxină şi gitoxină, precum şi a celei de clorofilă şi carotinoide [116]. K se comportă ca şi N [103, 110]. Efectele cele mai bune s-au obţinut cu NPK cu doză mărită de P, singure sau suplimentate cu îngrăşăminte organice [35, 91, 92, 103, 110, 117]. Sporuri în producţia de frunze s-au obţinut şi cu îngrăşăminte organice sub formă de făină de sînge uscat, copite sau coarne de vită, dar fără influenţarea conţinutului în cardenolide [32]. Influenţa calciului este controversată; în flora spontană, specia se întîlneşte arareori pe terenuri calcaroase, *D. purpurea* fiind o plantă si-

Scanned with OKEN Scanner

licolă sau calcifugă. După unii autori, solurile calcaroase ar avea și o acțiune defavorabilă asupra acumulării cardenolidelor [110], după alți autori însă, trecerea de la pH 6,2—6,7 la 7,5 prin adaos de var stins nu ar dăuna conținutului de cardenolide, ci dimpotrivă determină o creștere a lor, odată cu producția de frunze [35].

Dintre microelemente, Mn pare să joace un rol special în metabolismul plantei. În flora spontană, specia este adeseori întîlnită pe teren mai bogat în Mn [103] și după cum s-a arătat, conținutul frunzelor în Mn este destul de ridicat [5]. S-a luat în considerare eventuala corelație între acumularea în frunze a acestui element și cea a cardenolidelor, în sensul că un adaos de Mn ar duce la un conținut crescut în cardenolide [4]; unii autori au obținut într-adevăr, prin administrarea de cantități potrivite de Mn, o mărire a activității farmacologice [110, 118], dar concentrații prea mari au micșorat această activitate [118]; alții n-au putut însă confirma corelația pozitivă, înregistrînd chiar o scădere a conținutului în cardenolide [107]; S-a tras concluzia că prezența în sol a Mn este necesară, dar numai în cantitate limitată [6]. Dintre celelalte microelemente, Mo este considerat ca avînd o influență pozitivă [4], iar Hg una negativă [118] asupra acumulării cardenolidelor. Co este acumulat de plantă atunci cînd este stropită cu o soluție diluată de $Co(NO_3)_2$ [119].

Influența stimulatorilor de creștere a fost puțin cercetată. S-au testat acidul β-indolilacetic și 2,4-D. Acidul β-indolilacetic administrat o singură dată prin stropire în doză de 0,10 mg% sau 10 mg%, n-a avut nici un efect; două stropiri cu concentrația mai mică a sporit conținutul în saponine cu 37% și greutatea frunzelor cu 70%, dar două stropiri cu concentrația mai mare au avut efect contrar [120].

Atacul nematodului *Ditylenchus dipsaci* (Kühn) Filip. provoacă, pe lîngă injuriile caracteristice vizibile ale plantei și modificări metabolice; totalul de cardenolide scade puțin dar se remarcă o schimbare în raportul componenților, purpureaglicozida A crește, iar glicozidele secundare și strospezida scad procentual; glucidele reducătoare variază invers proporțional cu cardenolidele, iar compușii cu N sporesc mai întîi, apoi scad [121]. În frunzele parazitate cu *Phyllosticta digitalis*, conținutul în digitoxină și gitoxină scade, cardenolidele degradîndu-se; în experiențe *in vitro* s-a reușit ca prin adaos de zahăr la mediul de nutriție, să se micșoreze efectele degradante [122]. În frunzele infectate cu *Ramularia variabilis* Fuck., conținutul în cardenolide scade considerabil [103].

Ameliorarea speciei a preocupat numeroase colective de cercetători din țările cultivatoare [17, 124, 129]. Metoda de ameliorare cea mai frecvent aplicată este metoda selecției. Pentru înlesnirea alegerii individuale s-au căutat corelații între conținutul în cardenolide și diverse alte caractere ale plantei. Se consideră, în general, că nu există corelații directe între calitatea frunzelor și caracterele sale morfologice [17, 91]. Totuși, unii autori au raportat că frunzele plantelor cu flori roșii sînt mai bogate în cardenolide decît cele cu flori albe [112]. O corelație pozitivă, asigurată statistic, s-a putut însă stabili între raportul greutate limb/greutate pețiol și raportul conținutul în cardenolide limb/pețiol, corelație care justifică alegerea plantelor cu frunze cît

Scanned with OKEN Scanner

mai late, astfel ca ponderea peţiolului să fie minimă [91]. S-a mai găsit o corelaţie pozitivă între conţinutul în cardenolide, digitoxină şi gitoxină pe de o parte şi conţinutul în clorofilă şi carotinoide pe de altă parte, iar una negativă între conţinutul frunzelor în cardenolide şi conţinutul lor în antociani [116].

Prin selecţie repetată s-a reuşit să se creeze în numeroase ţări, linii valoroase, îmbogăţite în cardenolide [17, 96, 108, 125—127]. În alegerea individuală se caută mai ales indivizi cu conţinut mare în cardenolide din seria A, în special în purpureaglicozida A şi cît mai mic în purpureaglicozida B. Plecîndu-se de la un material din flora spontană cu un conţinut total în cardenolide de circa 0,30%, din care 60—80% glicozide din seria B, s-a putut ajunge prin alegere individuală la linii cu un conţinut în cardenolide totale de 0,44—0,62%, din care purpureaglicozida B reprezenta numai 6,3—9,4% [17].

În afară de selecţia simplă s-a aplicat concomitent şi autofecundarea, deoarece *D. purpurea* face parte din speciile la care fenomenul scăderii vitalităţii ca urmare a autofecundării este redus, mai ales privind frunzele (care reprezintă drogul medicinal). Prin autofecundare şi selecţie s-a creat şi la noi în ţară o populaţie (Măgurele — Braşov) cu un conţinut în cardenolide crescut de la 0,40% la 0,80% [91]. Prin autofecundare s-a ajuns la o uniformizare a caracterelor morfologice şi a conţinutului în cardenolide [128]. Tot prin autofecundare s-au izolat şi creat linii de un anumit tip chimic (chemocultivare) [91], deşi existenţa chemotaxonilor este încă discutată de unii autori ca nefiind suficient de bine fundamentată [25]. Prin încrucişarea liniilor izolate prin autofecundare s-a putut provoca şi fenomenul heterosis [91, 92].

Pentru inducerea variabilităţii poliploidia a fost puţin utilizată, deşi poliploizii la *D. purpurea* au în general un nivel mai ridicat în cardenolide, dar spectrul lor este deplasat calitativ în direcţia predominării glucogitaloxinei [91].

Hibridarea a făcut de asemenea obiectul mai multor cercetări [129]. S-au creat hibrizi între *D. purpurea* (2n=56) şi *D. grandiflora* Mill. (*D. ambigua* Murr.) (2n=56). Spectrul glicozidic al aloploizilor obţinut prin hibridare reciprocă s-a dovedit a fi mai larg, cuprinzînd glicozide ale ambilor părinţi, conţinutul cantitativ şi calitativ al cardenolidelor ocupînd o poziţie intermediară, fără vreo regulă [91, 128]. Hibrizii obţinuţi între *D. purpurea* şi *D. lutea* (2n=112) [125, 129, 130] au avut caractere morfologice mai apropiate de *D. lutea*, producţia de frunze a fost intermediară, conţinutul în cardenolide totale mai mare ca al degeţelului roşu, iar spectrul cardenolidic mai apropiat de acela al genitorului *D. lutea* [129]; glicozida principală a fost lanatozida A, alături de care s-a mai aflat lanatozida B; a lipsit purpureaglicozida A [130, 131]. Hibrizii dintre *D. purpurea* şi *D. thapsi* L. s-au caracterizat în generaţia F_1 printr-o mare variabilitate fenotipică şi genotipică, avînd totuşi caracteristici mai apropiate de a genitorului feminin. Prin autopolenizare s-a determinat în F_2 o uniformizare avansată a conţinutului în cardenolide, mai ales a celor din seria A [132]. Hibrizi între *D. purpurea* şi *D. thapsi* au fost găsiţi şi în flora spontană, avînd caractere morfologice apropiate de ale speciei *D. thapsi* şi cu un conţinut în cardenolide mai mare ca al genitorilor [123]. Prin hibridare re-

Scanned with OKEN Scanner

ciprocă între *D. purpurea* și *D. lanata* s-au obținut hibrizi cu spectru cardenolidic mai larg, cuprinzînd glicozide ale ambilor părinți [91, 128], glicozida principală fiind lanatozida A; lanatozida B și glucogitaloxina au fost prezente, dar au lipsit lanatozida C și purpureaglicozida A [130, 131].

Bibliografie

1. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, vol. II, p. 1129.
2. L. WINKLER, *Pharm. Zentralhalle*, **73**, 614 (1932).
3. G. RÁCZ et al., *Herba Hung.*, **17**, 2, 43 (1978).
4. N. I. GRINKEVICH et al., *Biol. Nauk.*, **14**, 88 (1971); *Rast. Resur.*, **9**, 183 (1973).
5. J. BURMANN, J. SUISS. *Chim. Pharm.*, **49**, 562 (1911); **51**, 117 (1913).
6. P. DUQUENOIS și E. SCHAERER, *Ann. Pharm. Franc.*, **8**, 375 (1950).
7. J. C. KNUTSEN, *Norges Apotekerforening Tidss.*, **29**, 1 (1921).
8. H. FREUND, *Pharm. Zentralhalle*, **55**, 481 (1914).
9. I. F. GRIBOVSKAIA și N. I. GRINKEVICH, *Agrokhimiya*, **3**, *10*, 124 (1970).
10. M. FRÈREJAQUE și P. de GRAEVE, *Ann. Pharm. Franc.*, **20**, 813 (1962).
11. R. BENIGNI et al., „Piante Medicinali", Inverni e Della Beffa, Milano, vol. I, 1962, p. 430.
12. G. BAUMGARTEN, *Arch. Pharm.*, **295**, 305 (1962); „Die Herzwirksamen Glycoside", VEB, G. Thieme, Leipzig, 1963.
13. G. MARCZAL et al., *Gyogyszerészet*, **12**, 5, 165 (1968).
14. J. DEL RIO IBANEZ, *Arch. Ital. Sci. Farmacol.*, **1**, 292 (1951).
15. W. VOIGT et al., *Pharmazie*, **24**, 422 (1969).
16. F. H. L. VAN OS și J. H. STEHOUWER, *Pharm. Weekbl.*, **91**, 942 (1956).
17. W. NECZYPOR, *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Mat. Naturwiss. Reihe*, **12**, 417 (1963).
18. A. STOLL și W. KREIS, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 1049 (1933); **18**, 120 (1935).
19. C. NATIVELLE, *J. Pharm. Chim.*, **9**, 245 (1869).
20. O. SCHMIEDEBERG, *Arch. Exp. Path. Pharmacol.*, **3**, 16, 74 (1875); **16**, 162 (1883).
21. F. KAISER, *Arch. Pharm.*, **299**, 263 (1966); **300**, 206 (1967).
22. F. KAISER et al., *Liebigs Ann. Chem.*, **603**, 75 (1957).
23. D. SATO et al., *J. Pharm. Soc. Japan*, **74**, 1397 (1954); **75**, 1025, 11773, 1573, (1955); **76**, 1334 (1956); *Chem. Pharm. Bull.*, **1**, 186 (1953); **4**, 284 (1956); **5**, 253 (1957); **8**, 270, 657 (1960); **10**, 37, 43 (1962).
24. E. HAACK et al., *Naturwiss.* **42**, 442 (1955); **43**, 130, 301 (1956); **45**, 338 (1958); **46**, 301 (1959); *Arzneim. Forsch.*, **6**, 176 (1956).
25. M. WICHTL, *Naturwiss.*, **43**, 158 (1956); *Planta Med.* **28**, 257 (1975).
26. M. CLOETTA, *Arch. Exp. Path. Pharmacol.*, **112**, 261 (1926).
27. A. WINDAUS et al., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **57**, 1388 (1924); **61**, 1847 (1928).
28. J. E. MURPHY, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, **46**, 170 (1957).
29. M. ISHIDATE et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **1**, 186 (1953).
30. K. YOSHIDA et al., *Pharm. Bull. Jap.*, **1**, 305 (1953).
31. M. ISHIDATE și M. OKADA, *Chem. Pharm. Bull.*, **1**, 304 (1953).
32. M. ISHIDATE, *Pharmazie*, **9**, 589 (1954).
33. M. OKADA, *J. Pharm. Soc. Japan*, **73**, 1118 (1953).
34. A. STOLL, *J. Suisse Med.*, **70**, 594 (1940); *Chem. Ind.*, **1959**, 1562.
35. J. M. ROWSON, *Chemist Druggist*, **163**, 505 (1955); *J. Pharm. Pharmacol.*, **7**, 932 (1955); **12**, (suppl.) 66, 73 (1960); *Pharm. Acta Helv.*, **36**, 69 (1961).
36. CH. B. LUGT și L. NOORDHOEK-ANANIAS, *Planta Med.*, **25**, 267 (1974).
37. J. ZURKOVSKA et al., *Acta Polon. Pharm.*, **20**, 109 (1963).
38. D. H. E. TATTJE și F. H. VAN OS, *Pharm. Weekbl.*, **88**, 237 (1953).
39. G. GRIMMER, *Planta Med.*, **4**, 136 (1956).
40. R. TSCHESCHE et al., *Liebigs Ann. Chem.*, **606**, 160 (1957); **614**, 136 (1958); **642**, 199 (1961); **648**, 185 (1961); *Tetrahedron*, **18**, 959 (1962); *Chem Ber.*, **107**, 2828 (1974).

Scanned with OKEN Scanner

93. F. SILVA și A. MIHALEA, *Analele ICCPT*, **36**, C, 397 (1968); „Lucr. Conf. Naț. Farm.", București, 1968, p. 237.
94. D. H. E. TATTJE, Dissertation, Groningen, 1952; *Pharm. Weekbl.*, **91**, 541, 778 (1956); **92**, 734 (1957).
95. D. P. N. TSAO și H. W. YOUNKEN, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **41**, 19 (1952).
96. J. SCHAEFER și M. STEIN, *Pharmazie*, **26**, 771 (1971).
97. L. KELPSAITE, *Trudy Kaunask. Med. Inst.*, **4**, 215 (1957).
98. S. YAMAMOTO et al., *Ann. Repts. Shionogi Research Lab.*, **1**, 475, 570 (1954).
99. E. BALCAR și E. PAWELCZYK, *Biul. Inst. Przem. Zielarskiego*, **8**, 24 (1962).
100. H. FLÜK, *J. Pharm. Pharmacol.*, **7**, 361 (1955).
101. J. G. DARE și G. A. NELSON, *J. Pharm. Pharmacol.*, **4**, 619 (1952).
102. R. HEGNAUER, *Pharm. Weekbl.*, **88**, 5, 69 (1953).
103. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei-u. Gewürzpflanzenbaues", Deutsch. Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 380.
104. L. FUCHS et al., *Experientia*, **7**, 337 (1951).
105. V. S. FONIN și V. V. SHEBERSTOV, *Farmatsiya (Moscova)*, **21**, *3*, 86 (1972); **22**, *3*, 83 (1973).
106. A. LATOMAKI, *Farm. Aikakauslehti*, **78**, 106 (1969).
107. O. DAFERT și H. LÖWY, *Heil-u. Gewürzpfl.*, **13**, 23 (1930); *Bull. Sci. Pharm.*, **38**, 542 (1931).
108. E. COICIU et al., „Lucrările Conf. Naț. Farm.", București, 1958, p. 470.
109. T. CZABAJSKI et al., *Biul. Inst. Rosl. Leczn.*, **9**, 52 (1963).
110. K. BOSHART, *Pharm. Monatsh.*, **12**, 203 (1931); *Heil-u. Gewürzpfl.*, **17**, 97 (1937); *Pharma-Medico*, **4**, 148 (1936).
111. K. TOKITA et al., *Nippon Yakurig. Zas.*, **54**, 433 (1958).
112. I. TUROWSKA et. al., *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **17**, 251 (1965).
113. O. DAFERT și I. WALLENTIN, *Z. Landw. Versuchsw. Österreich*, **27**, 42 (1924).
114. TH. KARTNIG et al., *Planta Med.*, **32**, 347 (1977).
115. B. P. GOSH și B. N. DAS, *Indian Pharm.*, **25**, 187 (1963).
116. F. M. RESH, Fiziol. *Biokim. Kult. Rast.*, **6**, 198 (1974); *Rast. Resur.*, **11**, 403 (1975).
117. E. COICIU și A. ȘTEFĂNESCU, *Comun. Acad. R.S.R., Sect. Biol.*, **7**, 9, 773 (1957).
118. I. TADDEI și F. BIANCHI-BANAINELLI, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, **38**, 871 (1962).
119. E. GRANDA et al., *An. Real Acad. Farm.*, **41**, 415 (1975).
120. R. KADLUBOWSKI și H. SHALECKA, *Acta Physiol. Polon.*, **12**, 583 (1961).
121. H. WOLFFGANG și R. FRITZSCHE, *Pharmazie*, **21**, 629, 633 (1966).
122. J. KOWALSKI și H. STRZELECKA, *Acta Polon. Pharm.*, **28**, 405 (1971).
123. B. ZAMBALAMBERI et al., *Galenica Acta*, **23**, 97 (1970).
124. P. TETENYI, *Herba Hung*, **5**, 2—3, 100 (1966).
125. A. S. POTLOG, *Stud. cercet. șt. Timișoara*, S. II, 2, 1 (1955); *Agricultura nouă*, **7** 1 1940.
126. A. S. POTLOG și N. CEAPOIU, „Ameliorarea plantelor agricole", Editura agrosilvică, București, vol. II, 1960.
127. W. CZABAJASKA et al., *Biul. Inst. Rosl. Leczn. Poznan*, **5**, 252 (1959).
128. A. MIHALEA și F. SILVA, *Herba Hung.*, **11**, *1*, 29 (1972); *Analele ICCPT*, **38**, C, 339 (1972).
129. M. STEIN, *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ., Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **12**, 411 (1963); *Herba Hung.*, **5**, *2—3*, 112 (1966).
130. V. CALCANDI et al., *Pharmazie*, **16**, 475 (1961).
131. V. CALCANDI, Teză, Fac. Farm. București, 1967.
132. L. CARRERAS și M. D. ANGULO, *Farmacognosia, Madrid*, **24**, 65 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

DIGITALIS LANATA Ehrh.

Specie ierboasă, bienală, *Digitalis lanata* Ehrh. *(Scrophulariaceae)* este originară din Europa centrală și orientală. Crește spontan și în țara noastră, fiind cunoscută sub numele de degețel linos. Importanța sa pentru industria de medicamente a fost stabilită pe la începutul secolului XX. În urma unor cercetări sistematice asupra mai multor specii ale genului, s-a constatat că specia *D. lanata* este mult mai bogată în glicozide cardiotonice decît specia *D. purpurea* și ar putea fi o sursă mai bună pentru extragerea lor. De aceea se cultivă pe scară tot mai largă în numeroase țări din Europa ca Olanda, Marea Britanie, Franța, Elveția, Austria, R. F. Germania și R. D. Germană, Cehoslovacia, România, U.R.S.S.

Se recoltează frunzele, *Folium Digitalis lanatae,* și în mai mică măsură semințele, ambele produse servind numai ca materie primă pentru extragerea industrială a principiilor active.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele

Substanțe anorganice. Frunzele uscate conțin 7—8% cenușă [1]. Microelementele Cu, Mo, Mn, Cr, Ni, V, Sr, Ba se acumulează în mai mare măsură în frunze decît în rădăcini [2], Co, de exemplu, în cantitate de 0,029—0,036 mg% [3].

Compuși organici. Compoziția chimică a frunzelor de *D. lanata* este similară cu aceea a frunzelor de *D. purpurea* [4]. Componenții principali sînt glicozidele cardiotonice de tip cardenolidic. Conținutul frunzelor în cardenolide totale este însă mult mai mare decît al celor de *D. purpurea;* la plantele din flora spontană, cantitatea variază între 0,40—0,70% [5], iar la plante ameliorate poate ajunge pînă la 1,7% frunze uscate [6]. Spectrul cardenolidelor este mult mai complex, el cuprinde peste 70 de glicozide diferite. În afară de cardenolidele din seria A și B, dintre care unele se găsesc și în frunzele de *D. purpurea,* frunzele de *D. lanata* conțin cardenolide caracteristice din seria C cu aglicon digoxigenină și din seria D cu aglicon diginatigenină.

S-au izolat și identificat din seria A: lanatozida A, desacetillanatozida A (purpureaglicozida A) [7], acetildigitoxinele α și β [7, 8], digitoxina [9], glucodigitoxigenin-bisdigitoxozida [9, 10], digitoxigenin-bisdigitoxozida, digitoxigenin-monodigitoxozida [8, 10], glucoevatromonozida [9, 10], evatromonozida, glucodigifucozida, neoglucodigifucozida, di-

Scanned with OKEN Scanner

giprozida (digitoxigenin-fucozidă), glucodigitoxigenin-alometilozida, digitoxigenin-alometilozida, glucodigitoxigenin-glucometilozida, digitoxigenin-glucometilozida [9], glucodigitoxigenin-acetilglucometilozida [9, 10], digitoxigenin-6-deoxiglucozida [10], digitoxigenin-β-D-glucozida [11], odorobiozida G și neoodorobiozida G [10].

Din seria B: lanatozida B, desacetillanatozida B (purpureaglicozida B), acetilgitoxinele α și β [7], gitoxina [12], gitoxigenin-bisdigitoxozida [10], gitoxigenin-monodigitoxozida [10, 13], glucogitofucozida [9, 12, 14] gitoxigenin-fucozida [9], glucogitorozida [10], digitalinum verum [15, 16, 17], neodigitalinum verum [10], strospezida [14, 17], glucogitorina [18], gitorina [17], lanatozida E [9, 19, 20], desacetil-lanatozida E (glucogitaloxină [9], gitaloxina [10], acetilgitaloxina [8, 10], glucolanadoxina [10], lanadoxina [9], glucoverodoxina [8, 21], neoglucoverodoxina [10], verodoxina [8, 9], 16-acetildigitalinum verum [17].

Din seria C: lanatozida C [7], neolanatozida C [9], desacetillanatozida C [7, 10], neodesacetillanatozida C [9], acetildigoxinele α, β și γ [7, 10], neoacetil-digoxina [9], digoxina [12], gluconeodigoxina [10], neodigoxina [8, 9], glucodigoxigenin-bisdigitoxozida [9, 10], digoxigenin-bisdigitoxozida [8, 9], glucodigoxigenin-monodigitoxozida (digoxigenin-digilanidobiozida) [9, 10], digoxigenin-monodigitoxozida (digoxozida) [8, 10], neodigoxozida (digoxigenin-tetradigitoxozidă) [9, 10].

Din seria D fac parte puține cardenolide, care apar în cantitate foarte mică. Afară de lanatozida D [19], care se găsește în cantitate de 2—10 mg% [9], toate celelalte cardenolide, desacetillanatozida D, acetildiginatinele α și β [19], și diginatina [10] nu trec de 1 mg% [9].

Glicozidele principale sînt, din punct de vedere procentual, din seria A: lanatozida A (80—240 mg%), glucodigitoxigenin-glucometilozida (30—60 mg%), glucoevatromonozida (20—60 mg%), neoglucodigifucozida (20—50 mg%) și glucodigifucozida (10—40 mg%) [9]. Din seria B, reprezentanții majori sînt digitalinum verum (20—120 mg%), glucogitorozida (20—120 mg%), glucolanadoxina (20—120 mg%), glucoverodoxina (20—120 mg%) și lanatozida B (10—50 mg%) [9]. Lanatozida C (80—240 mg%) [9] este cardenolida majoră din seria C și cea mai importantă din tot complexul cardenolidic. Celelalte cardenolide se găsesc în cantități foarte mici, sub 10 mg%, unele chiar sub 0,5 mg% [9, 22, 23].

Conținutul în lanatozidele ABC și raportul dintre ele variază în limite largi. Totuși, se poate vorbi de un raport mediu în care lanatozida A reprezintă 40—55%, lanatozida B 15—20%, iar lanatozida C 25—35% din totalul ABC [24—26]. Față de acest raport mediu s-au găsit chemotaxoni în care predomină lanatozide primare de tip A, B, CA, BA, C/BA, A/BC [6].

Glicozidele cardiotonice sînt însoțite de glicozide digitanolice identice cu cele din *D. purpurea*, cum sînt digifoleina [14, 27, 28], diginina [27], lanafoleina [14, 27], digipronina, digitalonina, purpnina [29, 17].

Saponinele sînt, ca și cele din frunzele de *D. purpurea*, glicozide spirostanolice, avînd ca agliconi, tigogenina, gitogenina, digitogenina și digalogenina [17, 30, 31]. În afară de saponinele tigonină (care predomină [32]), gitonină și digitonină, prezente și în frunzele de *D. purpurea*, în frunzele de *D. lanata* s-au găsit lanatigozidă și lanagitozidă, două sa-

Scanned with OKEN Scanner

ponine bisdesmozidice avînd ca aglicon un derivat 22-hidroxifurostanolic [17].

Fracțiunea sterolică cuprinde sitosterol, stigmasterol, campesterol și colesterol, împreună cu triterpenele tetraciclice, cicloartenol și 24-metilencicloartenol [31].

Frunzele conțin numeroase flavone: luteolină, scutelareină [33], dinatină (hispidulină sau 5,7,4′-trihidroxi-6-metilflavonă) [33, 34], 5,7,4′-trihidroxi-3′,6-dimetoxiflavonă [35], chrisoeriol, diosmetină, nepetină (6-metoxiluteolină) [36], pectolinarigenină, 3-desmetoxicentaureidină, apigenină [37]. Acești agliconi sînt angajați în peste 14 glicozide, dintre care s-au identificat jacezida (7-glucozida-5,7,4′-trihidroxi-3′,6-dimetoxoflavonei), nepetrina (7-glucozida nepetinei), 7-glucozida luteolinei și 7-glucozida hispidulinei [38].

Antrachinonele sînt reprezentate prin digitoluteină, 1-metoxi-2-metilantrachinonă și 3-metoxi-2-metilantrachinonă [39].

S-au pus în evidență o serie de enzime ca digilanidaza, care transformă glicozidele primare în glicozide secundare [7, 40, 41], o glucozidază [42] și alte enzime hidrolizante [43].

Se mai semnalează în frunze prezența acetilcolinei (1 mg%) și a colinei (0,1%) [44], a niacinei (0,01—0,10 mg%) [45] și a vitaminei C, cu un conținut în frunzele uscate de 105—114 mg% în primul an de vegetație și 73—93 mg% în al doilea an de vegetație, cînd planta începe să înflorească [46].

Semințele. Conțin 0,48—0,56% cardenolide, dintre care s-au izolat în jur de 50 reprezentanți [9]. Predomină gluco-evatromonozida (80—130 mg%) din seria A, gluco-gitoxozida (50—100 mg%), digitalinum verum (60—80 mg%) și glucoverodoxina (20—30 mg%) din seria B și desacetillanatozida C (40—50 mg%) din seria C [9, 47]; s-au mai izolat:

din seria A lanatozida A, purpureaglicozida A, glucodigitoxigenin-bisdigitoxozida, glucodigifucozida, odorobiozida G, glucodigitoxigenin-alometilozida, glucodigitoxigenin-glucometilozida, glucodigitoxigenin-acetil-glucometilozida și digitoxigeninglucozida [9];

din seria B, lanatozida B, lanatozida E, purpureaglicozida B, glucolanadoxina, glucogitofucozida [9], glucogitoxigenin-acetildigitalozida (acetildigitalinum verum) [47];

din seria C, lanatozida C, neo-lanatozida C, neo-desacetillanatozida C, glucodigoxigenin-bisdigitoxozida și glucodigoxigenin-monodigitoxozida [9];

din seria D, lanatozida D și desacetillanatozida D [9].

Saponinele, care se găsesc în cantitate de 2,11—4,38% [17, 48], conțin ca agliconi gitogenină, tigogenină și digalogenină; digitogenina nu apare în semințele de *D. lanata* [17]. În amestecul de izosapogenine și neosapogenine, predomină neosapogeninele [17]. Dintre saponine s-au izolat o saponină cu aglicon gitogenină (38% din totalul de agliconi), lanatigonina cu aglicon tigogenină (16%) și două saponine denumite lanadigalonina I (15%) și lanadigalonina II (24%) avînd ca aglicon digalogenina [17, 49].

Dintre glucide se semnalează prezența rafinozei [50]; semințele mai conțin enzime care intervin în hidroliza glicozidelor primare [43].

Scanned with OKEN Scanner

Florile. Conţin aceiaşi agliconi flavonoidici ca şi frunzele: pectolinarigenină, dinatină, jaceosidină, chrisoeriol, diosmetină, nepetină şi luteolină [107]. După unii autori ar conţine numai flavonoli (camferol şi quercetol) [51].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

După încolţire, cardenolidele din seminţe sînt probabil transferate în cotiledoane, acestea avînd un spectru cardenolidic similar cu al seminţelor [52]. Cardenolidele din frunze sporesc apoi treptat, pe măsură ce acestea se dezvoltă, pînă ce ajung de mărime mijlocie; în perioada vegetativă, frunzele de 80—110 zile sînt cele mai bogate în cardenolide, indiferent de epoca de recoltare, cele mai tinere (20 zile) sau mai bătrîne (peste 110 zile) fiind mai sărace [6, 53, 54].

În primul an de vegetaţie, frunzele rozetei bazale au un conţinut mai ridicat în cardenolide decît cele din anul doi [6, 53—56]. În ce priveşte curba de acumulare a glicozidelor în anul întîi de vegetaţie părerile sînt împărţite, ca şi în cazul speciei *D. purpurea:* unii autori au găsit că perioada de conţinut maxim se situează în lunile iulie—august, după care începe să scadă [55, 57], după alţi autori, conţinutul maxim se atinge toamna, în septembrie—octombrie [6, 23, 54, 58—60]. În Egipt, unde plantele înfloresc de obicei în primul an de vegetaţie, maximul de cardenolide se situează în luna mai, înainte de înflorire [61]. În anul doi de vegetaţie, maximul s-a găsit în perioada cînd se formează tulpina floriferă, înainte sau în timpul butonizării, după care conţinutul scade brusc [5, 6, 23, 54, 55, 57, 58, 60, 61]; unii autori au observat un al doilea maxim în timpul înfloririi şi o diminuare în timpul fructificării [55].

Asupra variaţiei diurne, părerile sînt de asemenea împărţite: unii autori n-au observat modificări semnificative în decursul unei zile [56, 60]. Există totuşi o variaţie diurnă, care este influenţată, ca dealtfel şi cea ontogenetică, de condiţiile meteorologice [23]. Într-adevăr s-a observat că în zilele însorite se poate vorbi de un maxim în conţinutul de cardenolide la orele amiezii (12—14) şi un minim seara, între orele 18—21 [6, 23, 62].

Diferitele cardenolide prezintă variaţii ontogenetice proprii, care pot să difere chiar de la plantă la plantă. Pe lîngă plante la care raportul între lanatozidele ABC nu se modifică tot timpul ontogenezei, s-au găsit şi plante la care acest raport este deplasat în favoarea uneia sau alteia dintre lanatozide [56]. Urmărindu-se raportul dintre glicozidele cele mai importante (lanatozidele A, B şi C, glucoevatromonozida, glucolanadoxina, odorobiozida G, glucogitorozida, glucoverodoxina, glucodigifucozida şi digitalinum verum), din frunzele rozetei bazale din primul an de vegetaţie, s-a observat că în primele 100 zile predomină diglicozidele (60—70%) după care cresc brusc lanatozidele (tetraglicozidele) în detrimentul diglicozidelor [103]. După unii autori, lanatozida A predomină în toate fazele de dezvoltare [55] cantitatea ei fiind maximă în luna iulie [5], în timp ce conţinutul în lanatozidă B scade treptat [63, 64]. Lanatozida C nu variază paralel cu lanatozidele A şi B, cantitatea ei fiind mai mare în august [55, 63] sau septembrie [5], ceea ce sugerează

Scanned with OKEN Scanner

căi biogenetice diferite [63]. În anul doi de vegetaţie spectrul cardenolidic este mai redus decît în primul an, afectate fiind mai ales cardenolidele din seria A [6]. Raportul între lanatozidele A, B şi C se modifică mai ales în perioada înfloririi în favoarea lanatozidei C [56]. După alţi autori însă, lanatozida C scade în timpul înfloririi şi fructificării [64]. S-a mai constatat că lanatozida A variază după o curbă cu maxim în perioada îmbobocirii, iar lanatozida B după o curbă cu maxim în perioada formării tulpinii [55].

Conţinutul flavonoidelor în frunze creşte rapid în primele 50 de zile de la însămînţare, scade la un minim absolut la 300 zile şi atinge un maxim absolut la 460 de zile. În flori, în comparaţie cu frunzele, predomină în timpul dezvoltării flavonoidele de tip luteolină, în special diosmetină şi chrisoeriol [107].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Clima uscată, caldă, fără ploi, influenţează favorabil acumularea cardenolidelor [54, 65, 66]. Conţinutul este pozitiv influenţat de o insolaţie îndelungată, plantele crescute în lumină avînd acţiune farmacologică mai ridicată decît cele crescute în umbră [62]. La iradiere cu lumină continuă în prima jumătate a sezonului de creştere conţinutul plantelor în cardenolide este semnificativ mai mare decît al celor crescute în regim de zi scurtă sau în regim normal; în a doua jumătate a sezonului însă, plantele crescute în condiţii de iluminare naturală depăşesc prin conţinutul în cardenolide pe cele crescute în alte condiţii [67].

Temperatura ridicată poate provoca înflorirea plantei în primul an de vegetaţie, cum este cazul în Egipt [61], ceea ce duce la o scădere a producţiei pînă la 30%. Plante crescute în case de vegetaţie, unde temperatura nu scade sub 5°C, nu înfloresc însă deloc [68].

Altitudinea se pare că influenţează negativ acumularea cardenolidelor, cardiotoxicitatea fiind mai mică la plantele cultivate la munte decît la cele cultivate la cîmpie [69, 70].

Dintre măsurile agrotehnice, perioada de semănat influenţează momentul calendaristic al conţinutului maxim în cardenolide. La plantele semănate în aprilie, conţinutul maxim se atinge în septembrie, sau început de octombrie. Dacă însămînţarea se face mai tîrziu, conţinutul în cardenolide ajunge să fie maxim abia toamna tîrziu şi la un nivel mai scăzut decît cel din septembrie. Plantele semănate toamna tîrziu (noiembrie, decembrie) se comportă asemănător celor semănate primăvara devreme [25]. Distanţa dintre plante influenţează producţia de frunze şi de cardenolide; cele mai bune rezultate s-au obţinut la distanţa de 40—50 cm între rînduri; crearea unui spaţiu mai mare între plante prin rărirea lor a asigurat o sporire a procentului de glicozide în frunze [71].

Constatîndu-se că ploile survenite la timp potrivit au o influenţă favorabilă dezvoltării plantelor [72], s-a experimentat irigarea culturilor. Prin irigarea în zonă de stepă s-au obţinut producţii de frunze de 2—3 ori mai mari decît de la culturile neirigate, dar conţinutul în cardenolide al frunzelor a rămas nemodificat sau a scăzut uşor [6, 73]. În Egipt, irigarea la interval de 10 zile a mărit semnificativ creşterea plan-

Scanned with OKEN Scanner

telor, fără să influențeze conținutul în cardenolide sau natura acestora [61].

Îndepărtarea inflorescențelor a avut un efect pozitiv asupra acumulării cardenolidelor în frunze [5].

Intercalarea culturilor de *D. lanata* cu alte specii a avut o influență negativă atît sub aspectul dezvoltării plantelor, cît și al producției de frunze. Conținutul în cardenolide totale și lanatozide A, B și C a fost puțin influențat în culturile intercalate cu *Althaea rosea* var. *nigra* și *Foeniculum vulgare*, dar a scăzut simțitor la intercalare cu *Valeriana officinalis* (20,8—24,3%) și *Datura innoxia* (24,5—44,0%), în timp ce conținutul în alcaloizi al ultimei specii s-a dublat [53].

S-au experimentat peste 60 de ierbicide, administrate în diferite momente din perioada de vegetație. Planta a fost foarte sensibilă la majoritatea ierbicidelor încercate, acțiunea toxică depinzînd și de momentul aplicării tratamentului. Conținutul în lanatozide a rămas neafectat la aplicarea următoarelor ierbicide: Asulam, Amitral, Chloroxuron, Dalapon, Diquat, Dinoseb, Ethamin, Ethofumesat, Paraquat, Prometrin, Proximphan și Simazin [74, 75].

În experiențele realizate pentru verificarea efectului îngrășămintelor s-au obținut rezultate contradictorii. Din experiențe în culturi hidroponice, unii autori au tras concluzia că lipsa unor cationi și anioni (K, NO_3^-) sau excesul altora (Ca, Na, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}) dăunează producției de frunze și conținutului în glicozide, unele din elemente (Na, K, Ca, Mg) exercitînd însă o influență favorabilă asupra acumulării lanatozidei C [25]. Alți autori, în experiențe similare, n-au putut stabili vreo corelație între felul și cantitatea îngrășămintelor și conținutul plantei în cardenolide [56].

În experiențe de cîmp, unii autori au găsit că conținutul în principii active nu este influențat, sau este chiar scăzut sub efectul azotului [6, 24, 55, 61, 71], sau al unor doze mari de P [76], sau rămîne neinfluențat de K [6, 71]. Cultivarea speciei pe terenuri poluate cu compuși azotați din apropierea unei fabrici de îngrășăminte azotate a determinat scăderea acțiunii farmacologice a frunzelor [78]. Nici stropirea cu Wuxal (0,5%) n-a influențat pozitiv conținutul în cardenolide totale și lanatozidă C, tinzînd totuși să mărească producția de frunze mai mult decît aplicarea de NPK [79].

Cei mai mulți cercetători au obținut prin fertilizare sporuri în producția de frunze și prin aceasta și un spor în producția de cardenolide la ha, chiar dacă conținutul procentual în cardenolide al frunzelor n-a fost modificat [6, 55, 56, 61, 71]. Unii cercetători însă, pe lîngă producția mărită de frunze au semnalat și creșteri semnificative ale conținutului frunzelor în principii active [72, 80—83]. S-au obținut creșteri în acest conținut cu combinații de NP și NK [24, 55], cu P [71, 100, 104], cu îngrășăminte organice mai ales asociate cu NPK [71, 83, 100], cu îngrășăminte minerale complete [84], mai ales dacă se dublează P [24, 83, 85]. Se pare că deficitul de P ar duce la îmbolnăvirea și pieirea plantelor [24].

Dintre microelemente, îndeosebi Mn a atras atenția cercetătorilor. Unii n-au obținut vreo influență nici asupra mărimii și greutății plantelor, nici asupra conținutului lor în glicozide [61]. Alții însă, prin tra-

Scanned with OKEN Scanner

tarea semințelor sau prin stropirea plantelor cu Mn au obținut o creștere a conținutului în glicozide cu 34,8—38,5% față de plantele netratate, crescînd totodată și producția de frunze și numărul de flori [86]. Efecte similare sau chiar mai bune s-au obținut și cu Mo, sau amestec de Mn și Mo [86, 87]. Mn și Mo au mărit și activitatea dehidrogenazei din plantă [87]. Influență pozitivă asupra conținutului în glicozide s-a obținut și cu microelementele Cu, Ag, Au, Zn și Cd; în funcție de concentrație și de modul de aplicare s-au obținut creșteri de 25—48% [25].

Dintre stimulatorii de creștere, s-a testat acțiunea acidului giberelic. Unii autori n-au obținut vreun efect cu acid giberelic sau amestec de gibereline, nici asupra producției de frunze și nici asupra cantității de cardenolide, atît cu, cît și fără adaos de îngrășăminte [84]. Alți autori însă, au constatat că o doză mai mică (10 μg) a fost cu efect pozitiv asupra creșterii în greutate și asupra conținutului în glicozide, glucide reducătoare și amidon. Dozele mari (50 μg) au fost însă toxice pentru plantă [88].

Ciuperca parazită *Septoria digitalis* Pass. afectează atît glicozidele primare, cît și pe cele secundare [89, 90], modificînd raportul între componenți. În frunzele puternic atacate s-a constatat o creștere a conținutului în digoxină și o scădere accentuată a lanatozidelor A, C și a digitoxinei [90]. Kupricolul administrat împotriva acestei ciuperci a anihilat efectul dăunător asupra lanatozidelor, determinînd chiar o creștere a conținutului de lanatozidă C [25]. Virusul mozaicului *(Marmor tabaci* var. *plantaginis* Holmes) inhibă biosinteza glicozidelor cardioactive provocînd o scădere a cantității lor cu 35,2—44,5%, indiferent de condițiile de sol și climă [91].

Ameliorarea speciei a constituit o preocupare încă de la introducerea ei în cultură; *D. lanata,* servind ca materie primă pentru extragerea anumitor glicozide s-a urmărit ca dintr-o populație care cuprinde indivizi cu cardenolide în diferite cantități, prin procedee de selecție, să se obțină chemovarietăți [6, 92, 93]. Deoarece nu s-au găsit corelații între însușirile morfologice ale plantei și conținutul ei în principii active, drept criteriu la selecția individuală, servește conținutul ei în cardenolide [5, 93, 106]. În vederea obținerii unui material de reproducere valoros, este necesar să se țină seama și de observația că semințele aceleiași plante diferă după poziția pe care o ocupă în inflorescență, cele din porțiunea de jos mai grele și cu potențialul biologic mai ridicat reproduc mai bine calitățile parentale și plantele care răsar din aceste semințe au conținutul cel mai mare în lanatozide [68].

Selecția individuală vizează mai ales indivizi cu conținut cît mai mare în lanatozida A și C și cît mai mic în lanatozida B [56]. Astfel în R. D. Germană, plecîndu-se de la un material cu un raport între lanatozidele A, B, C de 35 : 40 : 25, prin selecție simplă s-au obținut linii cu un conținut în lanatozida A pînă la 62,7%, în lanatozidă C pînă la 58,6%, iar în lanatozidă B, de numai 8,7—19,7% din total [56]. În Austria și Cehoslovacia, prin selecție negativă și pozitivă, s-au obținut linii în care predomină lanatozida C [68, 102], iar în Ungaria s-au creat prin selecție individuală, după trei generații, populații cu un conținut dublu în lanatozidă C [59, 105].

Scanned with OKEN Scanner

Prin autofecundare urmată de selecție, plantele selectate pentru conținutul lor în anumite glicozide, pot fi mai repede ameliorate, caracteristicile lor fiind ereditare; fiecare linie devine mai omogenă în caracterele sale morfologice și în conținutul de principii active, iar diferența între diversele linii se accentuează [23, 92, 93]. Se pot crea astfel diferite chemocultivare [93]. La noi în țară, prin selecție și consangvinizare, în patru etape, s-a obținut o creștere în conținutul de cardenolide totale de 27% și de lanatozidă C de 59—65%, (mai mult cu 200 mg%) față de materialul inițial [6]. La hibrizii proveniți din încrucișarea liberă a liniilor chemovarietăților create prin selecție, s-a constatat un efect heterosis semnificativ la majoritatea caracterelor morfologice; conținutul în lanatozidă C ar reprezenta media celor doi părinți, depășind însă la unii indivizi, valoarea cea mai mare a părinților. Gradul efectului heterosis este influențat și de diferiți factori ecologici [94]. Efecte similare s-au obținut prin hibridare între subspecii; hibridarea între *D. lanata* ssp. *lanata* și *D. lanata* ssp. *leucophaea* (Sibith. et Sm.) Werner, a dus la o creștere a conținutului în lanatozide totale cu preponderența lanatozidei A [68].

Pentru crearea de variabilitate s-a recurs și la poliploidie. La tetraploizii obținuți cu colchicină, totalul de cardenolide a fost mai scăzut dar cu un procent mai mare de lanatozidă A; producția de frunze a fost de asemenea mai mică decît a diploizilor; de altfel de la generația a doua plantele au început să degenereze [56]. Aceste rezultate și altele similare au dus la concluzia că poliploidia nu este adecvată pentru ameliorarea speciei [68, 95, 96].

Crearea de hibrizi interspecifici a fost de asemenea experimentată în vederea ameliorării speciei. S-au realizat hibrizi între *D. lanata* (2n=56) și *D. lutea* L. (2n=112) [97, 98]; ei au avut un spectru cardenolidic similar cu al părinților, dar lipsit de lanatozida C, componentul principal fiind lanatozida A [99]. Hibrizii dintre *D. lanata* și *D. purpurea* au avut un spectru cardenolidic mai larg decît al fiecăruia dintre părinți, cuprinzînd glicozide de la ambii părinți, glicozida principală fiind lanatozida A; au lipsit însă și aici lanatozida C și purpureaglicozida A [99, 100].

Prin iradiere cu ^{60}Co s-au obținut mutanți cu aceeași garnitură de cromozomi (2n=56), dar cu conținut mai mare în total de glicozide cardenolidice decît al martorului [101].

Bibliografie

1. R. PARIS și H. MOYSE, „Matière Médicale", Masson, Paris, vol. III, 1971, p. 235.
2. I. F. GRIBOVSKAIA și N. I. GRINKEVICH, *Agrokhimiya*, **10**, 124 (1970).
3. N. I. GRINKEVICH et al., *Biol. Nauk.*, **14**, 4, 88 (1971).
4. G. BAUMGARTEN, „Die Herzwirkzamen Glykoside", VEB, G. Thieme, Leipzig, 1963.
5. W. CZABAJSKA și E. MACIOLOWSKA-LUDOWICZ, *Herba Polon*, **15**, 25 (1969); **19**, 232 (1973); **20**, 142 (1974).
6. F. SILVA, *Probl. Agric.*, **18**, 70 (1966); *Planta Med.*, **14**, 302 (1966); *Rev. medicală*, **13**, 79 (1967); **14**, 72, 430 (1968); Teză, Fac. Farm. București,

Scanned with OKEN Scanner

1969; *Herba Polon.*, **18** (Suppl.) 212 1972); *Analele ICCPT*, **38C**, 349 (1972).
7. A. STOLL și W. KREIS, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 1049, 1390 (1933); **17**, 592 (1934) **18**, 120 (1935).
8. E. HAACK et al., *Naturwiss.*, **44**, 633 (1975); **45**, 241, 315, 338 (1956); **46**, 447 (1959).
9. F. KAISER, *Experientia*, **21**, 575 (1965); *Arch. Pharm.*, **299**, 263 (1966); **300**, 206 (1967).
10. F. KAISER et al., *Naturwiss.*, **46**, 447 (1959); **49**, 159 (1962); **50**, 668 (1963); *Liebigs Ann. Chem.*, **603**, 75 (1957); **678**, 137 (1964); **688**, 216 (1965).
11. F. KAISER și W. VOIGTLAENDER, *Naturwiss.*, **52**, 108 (1965).
12. G. SMITH, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 508; **1931**, 23; **1935**, 1305.
13. J. E. MURPHY, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **44**, 719 (1955); **46**, 170 (1957).
14. R. TSCHESCHE și G. GRIMMER, *Chem. Ber.*, **88**, 1569 (1955).
15. P. MOHS, *Arch. Pharm.*, **271**, 393 (1933).
16. W. RITTEL et al., *Helv. Chim. Acta*, **35**, 434 (1952).
17. R. TSCHESCHE et al., *Chem. Ber.*, **85**, 1103 (1952); **92**, 2258 (1959); **105**, 3397 (1972); *Liebigs Ann. Chem.*, **606**, 160 (1957); *Tetrahedron*, **18**, 959 (1962).
18. G. GRIMMER, *Planta Med.*, **4**, 135 (1956).
19. E. ANGLIKER et al., *Liebigs Ann. Chem.*, **607**, 131 (1957); *Helv. Chim. Acta*, **41**, 479 (1958).
20. D. KUTTER, „Dissertation", Univ. Lausanne, 1957.
21. L. FAUCONNET și R. FAZAN, *Pharm. Acta Helv.*, **32**, 361 (1957).
22. R. BENIGNÎ et al., „Piante Medicinali", Inverni e Della Beffa, Milano, vol. I, 1962, p. 464.
23. L. FAUCONNET și D. KUTTER, *Pharm. Acta Helv.*, **33**, 336, 369, 374 (1958).
24. V. P. GRIZLOV și E. V. GULYI, *Med. Prom. SSSR*, **16**, 8 (1962).
25. K. MICHAL și J. VRANY, *Herba Hung.*, **5**, *2—3*, 178 (1966); *Sci. Pharm. Proc. 25th.*, **1**, 429 (1966).
26. J. ZURKOWSKA et al., *Acta Polon. Pharm.*, **18**, 303 (1961).
27. R. TSCHESCHE și G. BUSCHAUER, *Liebigs Ann. Chem.*, **603**, 59 (1957).
28. R. LACK et al., *Austral. J. Chem.*, **16**, 896 (1963).
29. D. SATO et al., *Chem. Pharm. Bull.* **4**, 284 (1956); **5**, 253 (1957).
30. J. VON EUW și T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1468 (1966).
31. F. J. EVANS, *J. Pharm. Pharmacol.*, **25** (Suppl.) 145P (1973).
32. R. TSCHESCHE, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **69**, 1665 (1936).
33. S. RANGASWAMI și E. VENKATA RAO, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **54A**, 51 (1961).
34. G. O. P. DOHERTY et al., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5577.
35. J. W. APSIMON et al., *J. Chem. Soc.* **1963**, 7780.
36. A. HIERMANN et al., *Planta Med.*, **32**, 24 (1977).
37. A. HIERMANN și TH. KARTNIG, *Planta Med.*, **34**, 225 (1978).
38. A. HIERMANN, *Planta Med.*, **34**, 443 (1978).
39. A. R. BURNETT și R. H. THOMSON, *Phytochemistry*, **7**, 1423 (1968).
40. L. FUCHS și H. JACHS, *Pharmazie*, **15**, 648 (1960).
41. A. STOLL și J. RENZ, *Verhandl. Naturforsch. Ges. Basel*, **67**, 392 (1956).
42. H. BACRISCH et al., *Pharmazie*, **27**, 416 (1972).
43. E. WEGNER, *Arzneim. Forsch.*, **3**, 482 (1953).
44. F. NEUWALD, *Arch. Pharm.*, **285**, 459 (1952).
45. M. R. ZAWAHRY, *Egypt. Pharm. Bull.*, **44**, 139 (1962).
46. E. GUENTHER et al., *Pharmazie*, **7**, 24 (1952).
47. K. MOHR și T. REICHSTEIN, *Pharm. Acta Helv.*, **24**, 246 (1949).
48. W. BYLKA et al., *Herba Polon.*, **20**, 239 (1976).
49. R. TSCHESCHE și G. BALLE, *Tetrahedron*, **19**, 2323 (1963).
50. K. TÄUFEL et al., *Planta*, **58**, 127 (1962).
51. R. R. PARIS și G. BAUDOUIN, *Compt. Rend.*, **D 274**, 3394 (1972).
52. M. WICHTL, *Sci. Pharm.*, **40**, 242 (1972).
53. F. SILVA et al., *Herba Hung.*, **5**, 2—3, 295 (1966); *Analele ICCPT*, **32B**, 307 (1964); **34B**, 651 (1966).
54. F. SILVA și A. MIHALEA, „Lucr. Congr. Nat. Farm.", București, 1968, p. 237.
55. J. VAICIUNIENE, *Liet. TSR Mosku Akad. Lit. Ser. C*, **41**, 69 (1966); Ser. C, *1*, 143 (1971).

Scanned with OKEN Scanner

56. W. NECZYPOR, *Pharmazie*, **17**, 480 (1962); **19**, 38 (1964); *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **12**, 417 (1963).
57. N. L. LIBZOV şi E. V. GULYI, *Rast. Resorsov.*, **56**, 250 (1964).
58. N. K. CHERNOBAI et al., *Rast Resur.*, **5**, 213 (1969); *Vses. Nauc. Issled. Inst. Sek. Aromat. Rast.*, **15**, 579 (1969).
59. J. NYARADI-SZABADY, *Herba Hung.*, **12**, *2—3*, 65 (1973); **18**, *2*, 45 (1979).
60. N. D. SMIRNOVA et al., *Farmatsiya (USSR)*, **17**, 33 (1968).
61. S. I. BALBAA et al., *Planta Med.*, **18**, 254 (1970); **20**, 54 (1971); *Quart. J. Crude Drug. Res.*, **11**, 1689 (1971).
62. J. CABO TORRES şi J. DELSO GIMENO, *Farmacognosia*, **18**, 89 (1958).
63. B. LENKEY et al., *Herba Hung.*, **10**, *1*, 33 (1971).
64. F. STARY şi M. KUCERA, *Cesk. Farm.*, **14**, 394 (1965).
65. G. SCHWERDTFEGER, *Meteo Rundschau*, **7**, 64 (1954).
66. O. DAFERT et al., *Sci. Pharm.*, **6**, 45 (1935).
67. Z. I. SIDOROVA, *Byull. Glavn. Bot. Sada*, **89**, 70 (1973).
68. F. STARY, *Sci. Pharm. Proc.*, **1**, 421 (1966); *Planta Med.*, **20** (Suppl.) 166 (1971).
69. G. L. CORONA şi R. ROUDANELLI, *Bull. Chim. Farm.*, **102**, 721 (1963).
70. F. MEYER, „Dissertation", Zürich, 1973.
71. E. PĂUN şi F. SILVA, *Analele ICCPT*, **35B**, 735, 743 (1969).
72. K. BOSHART, *Pharm. Monatsh.*, **12**, 203 (1931).
73. A. LAZA et al., *Anal. ICCPT*, **34B**, 643 (1966).
74. F. PANK şi W. NECZYPOR, *Pharmazie*, **33**, 677 (1978).
75. F. PANK et al., *Planta Med.*, **36**, 249 (1979).
76. D. P. N. TSAO et al., *J. Pharm. Sci.*, **50**, 801 (1961).
77. T. CZABAJSKI et al., *Biul. Inst. Roslin Leczn.*, **9**, 52 (1963); *Herba Polon.*, **20**, 166 (1974).
78. I. GOLCZ et al., *Herba Polon.*, **21**, 70 (1975).
79. A. RUMINSKA, *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, **143**, 197 (1974).
80. M. M. BOX, *Bol. Inst. Nac. Agron. Madrid*, **13**, 69 (1945).
81. S. YAMAMOTO şi T. IWAO, *Ann. Rept. Shionogi Research Lab.*, **1**, 475 (1954).
82. B. P. GOSH şi B. N. DAS, *Indian J. Pharm.*, **25**, 187 (1963).
83. T. CZABAJSKI şi L. GOLCZ, *Biul. Inst. Roslin Leczn.*, **6**, 83 (1960).
84. V. BREJCHA et al., *Sci. Pharm., Proc.*, **1**, 435 (1966).
85. V. S. FONIN şi V. V. SHEBERSTOV, *Sborn. Nauc. Rab. Vses. Nauc. Issled. Inst. Sek. Rast.*, *3*, 116 (1971).
86. I. T. PLATASH şi S. S. ARTEMCHENKO, *Farm. J. (Kiev)*, **29**, 81 (1974).
87. V. V. KOVALSKII et al., *Biol. Rol. Mikroelem. Ikh. Primen. Selsk. Khoz. Med. Moskow*, **1974**, 150.
88. S. D. BURTON şi L. O. SCIUCHETTI, *Lloydia*, **24**, 146 (1961).
89. J. PETRICIC şi R. KLIAJIC, *Pharm. Zentralhalle*, **98**, 647 (1959).
90. J. KOWALSKI et al., *Herba Polon.*, **19**, 242 (1973); *Acta Polon Pharm.*, **31**, 109 (1974).
91. F. SILVA şi I. POP, *Pharmazie*, **20**, 110 (1965).
92. L. FAUCONNET, *Pharm. Acta Helv.*, **35**, 121 (1960); *Bull. Soc. Vand. Sci. Nat.*, **67**, 299 (1960).
93. G. LIGETI, *Pharmazie*, **14**, 162 (1959); *Gyogyszerészet*, **3**, 393 (1959); *Acta Pharm. Hung.*, **28**, 237 (1958).
94. I. NYÁRADI-SZABADY et al., *Planta Med.*, **36**, 242 (1979).
95. F. HAUSCHILD şi H. WERMANN, *Pharm. Zentralhalle*, **93**, 363 (1954).
96. F. SCHWANITZ, *Züchter*, **19**, 8 (1949).
97. L. V. OLAH, *Lilloa*, **25**, 629 (1952).
98. M. STEIN, *Wiss. Z., Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **12**, 411 (1963); *Herba Hung.*, **5**, *2—3*, 112 (1966).
99. V. CALCANDI et al., *Pharmazie*, **16**, 475 (1961).
100. A. MIHALEA şi F. SILVA, *Analele ICCPT*, **36B**, 589 (1970); *Herba Hung.*, **11**, *1*, 29 (1972).
101. T. MICHALSKI, *Biul. Inst. Rosl. Leczn.*, **9**, 45 (1963).
102. A. F. KUTIAK, *Sci. Pharm.*, **45**, 234 (1977).
103. M. WICHTL et al., *Deut. Apoth. Ztg.*, **118**, 798 (1978).
104. A. MIHALEA et al., *Hérba Romanica*, **1**, 71 (1979).
105. A. BÁLINT et al., *Herba Hung.*, **18**, *3*, 175 (1979).
106. A. DUMITRESCU et al., *Herba Romanica*, **1**, 29 (1979).
107. A. HIERMANN şi U. SPRINGER, *Sci. Pharm.*, **47**, 173 (1979).

Scanned with OKEN Scanner

ELETTARIA CARDAMOMUM (L.) White et Maton

Se cunosc mai multe specii ale genului *Elettaria (Zingiberaceae)* a căror fructe sînt utilizate drept condiment, dar singura specie oficinală este *Elettaria cardamomum* (L.) White et Maton, care creşte spontan pe coasta Malabar, în Mysore şi regiuni învecinate acesteia din India şi este cultivată mai ales în insula Ceylon şi în Guatemala. Fructele acestei specii sînt mai mici (10—20 mm), decît ale altor specii de *Elettaria,* de aceea se completează denumirea cu var. *minor* sau var. *minuscula.*

Fructele ce reprezintă drogul oficinal, *Fructus Cardamomi,* sînt capsule triloculicide, cu 4—8 seminţe în fiecare loje. Deşi uleiul eteric, care imprimă aroma şi gustul condimentului, se găseşte în seminţe şi nu în pericarpul fructului, acesta nu se îndepărtează, el împiedicînd în timpul păstrării evaporarea uleiului eteric din seminţe.

Uleiul eteric obţinut prin antrenare cu vapori de apă se utilizează la aromatizarea alimentelor, iar în medicină ca tonic şi carminativ.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Fructele

Substanţe anorganice. Umiditatea seminţelor este în medie 8,3%, iar a pericarpului 8,9% [1, 2].

Pentru cenuşa totală s-au găsit următoarele valori: în seminţe 2,5—10,5%, în pericarp 12—15% [1, 2]; pentru cea solubilă în acid 2,7 respectiv 11,4% şi cea insolubilă în acid 1,1 respectiv 0,05% [1].

Compuşi organici. Principalii componenţi organici ai fructelor (seminţe şi pericarp) sînt arătaţi în tabelul 1 [1, 2, 3].

Mirosul şi gustul aromat şi valoarea condimentară a drogului sînt date de uleiul eteric, localizat în seminţe; pericarpul este lipsit de ulei eteric. Componenţa sa este foarte complexă, cuprinzînd hidrocarburi terpenice: α-pinen, sabinen [5—11], mircen, limonen [5, 7—11], *p*-cimen [5, 8, 11], β-pinen, α- şi γ-terpinen [7, 9], camfen [7, 10], bisabolen [7]; alcooli: linalool [5, 7—11, 14], α- şi β-terpineol, geraniol [5, 7, 8, 10, 11], borneol [5—7, 10, 11], nerol [5, 7, 10, 11], nerolidol [5, 7, 9—11], terpinenol-(4) [7, 9, 10, 14], citronelol [7, 8], farnesol [7], *cis-* şi *trans-p*-menten-2-ol-(1) [10], *trans*-sabinenhidrat [7]; aldehide, cetone: citronelal [7], citral [7], undecanonă, tridecanonă [5], metilheptenonă [5, 7—11], acetaţi: α-terpinilacetat [5—11], nerilacetat [5, 7, 10, 11], linalilacetat[5, 7—10, 14], geranilacetat [7, 10], terpinen-1-il-4-acetat [7]; oxizii: 1,8-cineol [5—11], 1,4-cineol [10] şi ascaridol [7].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Conținutul fructelor întregi, semințelor și pericarpului în principalii componenți organici

Componentul	Fructe întregi, % material uscat	Semințe	Pericarp
Amidon	12—30	45,4	—
Celuloză brută	12—19	9,2	29,0
Proteine brute	11—15	10,3	4,2
Pentozani	4—7,5	nedeterm.	nedeterm.
Ulei eteric	3—7	6—8,5	—
Lipide (extract eteric nevolatil)	2—3	2,9	2,4

Componenții majori ai uleiului eteric sînt 1,8-cineolul și α-terpinil-acetatul, care reprezintă 26—62 respectiv 26—38%. Se consideră că drogul de calitatea cea mai bună conține cantitate mare de terpinilacetat [6, 14]. Dintre ceilalți componenți sabinenul se găsește în cantitate de 3—5%, linaloolul 3,5—6,4%, limonenul 1,7—2,5%, α-pinenul 0,7—1,6%, mircenul 0,2—1,9%, acetatul de linalil 2,6%, terpinenol-(4)-ul 2,7%, α-terpineolul 2,8%, restul componentelor în jur de 1% sau sub 1% [3, 8, 11, 14].

Acizii grași care intră în structura lipidelor sînt acizii caprilic, caprinic (0,3%), lauric, miristic, pentadecanoic, palmitic (8,4%), stearic (18,3%), oleic (62,6%), linolic (10,5%), arachic [10, 12]. Tot din complexul lipidic s-a izolat un sterol, presupus a fi β-sitosterol [12].

Frunzele. A fost analizat conținutul lor în substanțe anorganice. S-a observat că N, P și Ca cresc odată cu maturarea frunzelor, în timp ce K și Mg scad; în stadiul de fructificare N, P și K descresc, iar Ca și Mg sporesc [13].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Cu toate că lumina solară influențează în general pozitiv conținutul plantelor în ulei eteric, specia *E. cardamomum* se numără printre plantele care fac excepție, umbra favorizînd atît dezvoltarea plantei cît și acumularea uleiului eteric [4].

Bibliografie

1. M. N. KRISHNAMURTHY, *J. Food Sci. Technol.*, **4**, 170 (1967).
2. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK și J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 455.
3. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VI, 1956, p. 496.
4. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. V, 1952, p. 94.

Scanned with OKEN Scanner

5. M. C. NIGAM et al. *J. Pharm. Sci.*, **54**, 799 (1965).
6. M. WELLENDORF, *Dansk. Tidsskr. Farm.*, **40**, 156 (1966).
7. R. A. BERNHARD et al., *Phytochemistry*, **10**, 177 (1971).
8. A. K. S. BARMAH et al., *Analyst*, **98**, 168 (1973).
9. S. T. J. CHOU, *Kôryô*, **106**, 55 (1974).
10. M. MIYAZAWA şi H. KAMEOKA, *Yakugaku*, **24**, 22 (1975).
11. Y. S. LEWIS et al., *Perfum. Record.*, **57**, 623 (1966).
12. T. R. KASTURI şi B. H. IYER, *J. Indian Inst. Sci.*, **37A**, 106 (1955).
13. D. S. KULKARNI et al., „Intern. Symp. Soil. Fert. Eval. Proc.“, **1**, 293 (1971).
14. J. F. CICCIO, *Cienc. Tecnol.*, **1**, 5 (1977).

Scanned with OKEN Scanner

EUCALYPTUS GLOBULUS Labill.

Specia *Eucalyptus globulus* Labill. *(Myrtaceae)* este un arbore originar din Australia, aclimatizat şi cultivat în sudul Europei (Spania, Portugalia, Italia), nordul Africii, America de Nord şi Centrală (California, Mexic, Florida, Jamaica), America de Sud (Brazilia). Producţia cea mai mare de drog provine astăzi din regiunea mediteraneană, mai ales din Spania.

În Australia arborele atinge 100 m înălţime, în regiunea mediteraneană numai 30—35 m. Frunzele persistente sînt polimorfe: cele tinere sînt ovale şi subţiri, cele adulte falciforme şi coriace. Se recoltează frunzele adulte, care sînt medicinale pentru acţiunea lor balsamică, antiseptică, în special asupra căilor respiratorii. Prin antrenarea frunzelor proaspete cu vapori de apă se obţine ulei eteric, de asemenea oficinal, cu acţiune similară, care găseşte întrebuinţare şi în cosmetică ca deodorant şi dezinfectant.

Uleiul eteric, cu compoziţie chimică similară, se obţine şi de la alte specii de *Eucalyptus,* cum sînt *E. smithii* R. T. Baker, *E. polybractea* R. T. Baker şi *E. australiana* Baker şi Smith.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Frunzele

Substanţe anorganice. Frunzele uscate conţin în medie 3,10% cenuşă [2]. Determinări spectrale ale unor elemente ca Cr, Mn, Co, Ni şi Cu din frunze, ramuri şi scoarţă au arătat că *Eucalyptus globulus* are o capacitate de absorbţie a microelementelor din sol (cu excepţia cobaltului), mai mare decît alţi arbori [3]. Concentraţia de Pb, Zn şi Cu în frunze este totuşi mult mai mică ca aceea a solului [4]. Conţinutul frunzelor în macro- şi microelemente depinde şi de vîrsta şi înălţimea arborelui [5].

Compuşi organici. Frunzele proaspete conţin ulei eteric în cantitate de 0,6—1,5% [1]; din cele uscate se obţine 1,5—3% [1, 6].

Componentul principal care imprimă acţiunea farmacologică a uleiului eteric, eucaliptolul (1,8-cineol), se găseşte în cantitate de 70—80% [1]; prin răcirea uleiului eteric sub 0°, acesta precipită şi se prinde într-o masă cristalină. Alături de eucaliptol, uleiul eteric mai conţine alcooli ca: alcool etilic şi izoamilic [1, 8, 40], (—)-pinocarveol, α-terpineol [1, 7, 8] şi terpinilacetat [7], (+)-borneol [1, 7] şi bornilacetat [7, 40] timol, terpineol-4, *trans*-verbenol [40], oxi-linalool [38]; aldehide ca aldehida butirică [1, 7, 8], valerianică şi izovalerianică [1, 7], capronică,

Scanned with OKEN Scanner

dihidrocuminică [1], (+)-mirtenal [8, 9], citral [40]; cetone ca (—)-pinocarvonă, (+)-verbenonă [1, 7, 8, 40], (—)-carvonă [1, 8], piperitonă [38], α- şi β-tuionă, fenchonă [40]; hidrocarburi terpenice ca α- şi β-pinen [1, 7], camfen [1, 7, 8, 40], α-, β- şi γ-terpinen [38, 40], limonen, *p*-cimen [7], sabinen, mircen, *p*-mentan [40], precum şi 3-izopropiliden-1-acetil-ciclopenten-(5) [1, 9].

Derivaţii sesquiterpenici au fost intens cercetaţi. Unii din ei s-au dovedit a fi biciclici de tip cadinen, spre deosebire de cei din alte specii de *Eucalyptus*, care sînt de tip eudesmol [1, 11, 40]. Ca derivaţi sesquiterpenici de tip azulenic, bine caracterizaţi, s-au izolat: aromadendren [1, 7, 8, 10, 12, 13, 14, 40], allo-aromadendren [13], globulol [1, 8, 13, 14, 15] şi S-guaiazulena numită eucazulen [7, 11, 16]. De curînd s-a pus în evidenţă prezenţa cariofilenei [39].

Frunzele mai conţin taninuri. S-au izolat acizii galic, elagic, protocatechic, gentizic, cafeic, ferulic [17, 18] şi acid 4'-ramnozid-3-O-metil-elagic [18]. S-au găsit de asemenea, derivaţi flavonici liberi sau glicozidaţi, ca miricetină [22], quercetină, quercetrină, izoquercetrină, hiperină, rutină (1,3%) [17, 19, 20] şi 5-hidroxi-7,4'-dimetoxi-6,8-dimetilflavona numită eucaliptină [21], renanterină (cu structura probabilă 4,6-dihidroxi-2-metoxi-1,3-xilen) şi macranterină, un derivat de floroglucină, cei doi din urmă polifenoli importanţi din punct de vedere taxonomic [37], precum şi o glicozidă fenolică denumită caliptozidă [17]. S-au mai semnalat acizii glicolic şi gliceric [23], homoserină [24], un compus cu structură neprecizată care manifestă proprietăţi antibiotice [25], precum şi o substanţă detoxifiantă care formează un complex cu toxina difterică [26].

În cerurile de la suprafaţa frunzelor au fost găsite dicetone alchilice C_{33} şi cantităţi mici de omologi ai acestora [27], precum şi esteri ai unor alcanoli cu catenă lungă [28].

Lemnul. Din lemnul arborelui s-au izolat xilani formaţi din unităţi 1,4-β-D-xilopiranozice, la care a 10-a sau a 11-a unitate este substituită în poziţia doi cu un rest de acid 4-O-metil-α-D-glucuronic [29].

Florile. Conţin de asemenea ulei eteric; din cele ale plantei cultivate în India s-a obţinut prin antrenare cu vapori de apă 0,9—1,2% ulei eteric, cu 62% eucaliptol şi 24% α- şi β-pinen, pe lîngă care s-au mai găsit alcool metilic şi izoamilic, aldehidă butirică, izovalerianică şi capronică, aldehidă cuminică, pinocarveol, criptol, fenoli şi sesquiterpene ca aromadendren (1%), globulol (5%) [1, 30].

Fructele. Din cele ale plantelor cultivate în India, s-a obţinut 1,4% ulei eteric, cu 55% eucaliptol, α-pinen, β-pinocarvonă, carvonă, (+)-mirtenal, cuminal, citral, citronelol, geranilacetat, eudesmol, eudesmilacetat, S-guaiazulen, aromadendren, globulol şi acid cinamic [31].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Conţinutul frunzelor în ulei eteric, precum şi conţinutul acestuia în eucaliptol variază cu vîrsta frunzelor şi cu poziţia lor pe arbore, frunzele tinere din vîrf fiind mai bogate în ulei eteric decît cele mai

Scanned with OKEN Scanner

bătrîne din partea de jos [1, 2, 3]. Uleiul eteric din frunzele tinere conține mult eucaliptol [1].

Urmărindu-se variația uleiului eteric din frunze în decursul unui an, la arbori cultivați pe malul Mării Negre la poalele Caucazului, s-a constatat că ele au fost mai bogate în cursul lunii martie (1,65%) și mai sărace în iunie (1%); conținutul în eucaliptol este mai mare în primele luni ale anului (75%) și scade în lunile de vară (46,2%) [1]. Uleiul eteric din frunze sporește în decursul înfloritului [32]. S-a mai constatat că frunzele se îmbogățesc în ulei eteric pe măsură ce arborele înaintează în vîrstă; în frunzele proaspete ale unor arbori de 1 an, 5 și 30 de ani conținutul a fost de 0,09, 0,21 respectiv 0,84% [33].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Temperaturile înalte și timpul însorit influențează favorabil acumularea uleiului eteric [34]. Plante crescute în condiții de deficit mare de apă, care a determinat după 10—16 zile ofilirea frunzelor, au conținut cantități mai mari de ulei eteric [34].

În diferitele organe ale plantulelor cultivate în cutluri hidroponice, cantitățile absolute ale elementelor N, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn și Zn au sporit în timpul dezvoltării lor în ordinea: frunze, tulpină, rădăcini. Mg este un macroelement care ca și microelementele scade în decursul germinației [35]. Tot în culturi hidroponice, cu cantități diferite de Ca, s-a cercetat relația între concentrația acestui element din mediul de nutriție și cel absorbit de plantă; partea aeriană a plantei a conținut mai mult Ca atunci cînd concentrația mediului în acest element a fost mai mare, iar cînd a fost mai mică rădăcinile au fost mai bogate în Ca. Frunzele bazale au conținut mai mult Ca decît cele de la mijlocul și din vîrful plantei [35].

Fertilizarea plantulelor cu îngrășăminte cu N și P a dublat creșterea și a mărit producția de lemn de 10 ori față de martorul nefertilizat, dar n-a avut efect asupra calității lemnului și a conținutului în substanțe extractive, lignină sau pentozani [36].

Pestalotiopsis funerea, microorganismul care provoacă pătarea frunzelor la *Eucalyptus globulus,* determină modificări profunde în conținutul de mono- și oligoglucide [41].

Bibliografie

1. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VI, 1961, p. 195.
2. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie,* 8, 189 (1965).
3. S. N. TYUREMNOV et al., *Vestn. Mosk. Univ. Sec. VI,* 23, 47 (1968).
4. W. E. BAKER, *Tasmania Dep. Mines. Tech. Rep., 14,* 158 (1969).
5. S. BARA TEMES, *Inst. Forest. Invest. Exper. Madrid, Comun.* nr. 67, 1970.
6. P. SINGH, *Perfum. Record,* 8, 326 (1917).
7. J. CARDOSO do VALE și A. PROENCA de CUNHA, *Bol. Fac. Farm., Univ. Coimbra,* 32, 238 (1972).
8. G. FENAROLI, *Riv. Ital. Essenze, Profumi,* 44, 32 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

9. N. SCHMIDT, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **62**, 2947 (1929); **77**, 167 (1944); **80**, 528, 533 (1947).
10. W. TREIBS și H. M. BARCHET, *Liebigs Ann. Chem.*, **566**, 89 (1950).
11. L. RUZICKA și E. A. RUDOLPH, *Helv. Chim. Acta*, **9**, 118 (1926).
12. L. H. BRIGGS și W. F. SHORT, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2524.
13. L. DOLEJS et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 1483 (1960).
14. B. A. GRAHAM et al., *Austral. J. Chem.*, **13**, 372 (1960).
15. F. W. SEMMLER și E. TOBIAS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **46**, 2026 (1913).
16. A. ST. PFAU și PL. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 858, 871 (1936).
17. K. BOUKEF et al., *Plant. Méd. Phytothér.* **10**, 24, 30, 119 (1976).
18. Y YOSHIKAZU și E. W. HILLIS, *Phytochemistry*, **15**, 1180 (1976).
19. H. ROMISCH, *Pharmazie*, **15**, 37 (1960).
20. M. A. ELKEIY et al., *Bull. Fac. Pharm. Cairo*, **31**, 83 (1964).
21. F. R. HUMPHREYS, *Econ. Botany, Australia*, **18**, 195 (1964).
22. W. E. HILLIS, *Phytochemistry*, 6, 373 (1967).
23. J. BALANSARD, *Prod. Pharm.*, **7**, 456 (1952).
24. A. M. BERG et al., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 358 (1954).
25. J. BALANSARD și CH. GREBUS, *Prod. Pharm.*, **9**, 164 (1954).
26. V. YA. POCHINOK, *Mikrobiol. Zhur.*, **34**, 7 (1972).
27. D. H. S. HORN și Y. A. LAMBERTON, *Chem. and Ind.*, **1962**, 2036.
28. D. H. S. HORN et al., *Austral. J. Chem.*, **17**, 464 (1964).
29. M. HAN și B. SWAN, *Svensk Papperstidn.*, **71**, 552 (1968).
30. B. V. RAMASWAMY et al., *J. Indian Inst. Sci.*, **28A**, 57 (1946).
31. S. PRAKASH și G. K. SINHA, *Indian Perfumer*, **16**, pt. II, 5 (1972.)
32. N. M. DZHANASHIYA și V. A. FOGEL, *Subtrop. Kult.*, **52**, 160 (1972).
33. P. W. TOMPKINS, *J. Ind. Eng. Chemistry*, **7**, 995 (1915).
34. B. SCHMIDT și H.v. GUTTENBERG, *Pharmazie*, **8**, 845 (1953).
35. M. T. MARZO MUNOZ-COBO și J. MARCOS de LANUZA, *Anal. Edafol. Agrobiol. (Madrid)* **29**, 401 (1970); *Anal. Inst. Nac. Invest. Agron. Ser. Recur. Nat.*, **1**, 129 (1974).
36. R. N. CROMER și N. N. HANSEN, *Appita*, 26, 187 (1972).
37. W. E. HILLIS și M. HIROKAZU, *Austral. J. Chem.*, **22**, 1471 (1969).
38. H. NISHIMURA și M. CALVIN, *J. Agr. Food Chem.*, **27**, 432 (1979).
39. C. EDWARDS et. al., *Q. J. Crude Drug Res.*, **16**, 113 (1978).
40. R. K. BASLAS, *Nat. Appl. Sci. Bull.*, **29**, 73 (1979).
41. R. K. UPADHYAY și R. S. DWIVEDI, *Indian Phytopathol.*, **31**, 281 (1978).

Scanned with OKEN Scanner

EUGENIA CARYOPHYLLATA Thunb.

Specia *Eugenia caryophyllata* Thunb. *(Jambosa carryophyllata* Thunb, *Caryophyllus aromaticus* L.) *(Myrtaceae)* este un arbore de 12—18 m înălțime, veșnic verde, originar din insulele Moluce și Filipine. A fost introdus în cultură în aproape toate regiunile tropicale din Asia, Africa și America. Cele mai importante culturi se găsesc azi în insulele Zanzibar și Madagascar.

Se recoltează florile dispuse în cime compacte la extremitatea ramurilor, pînă sînt încă în faza de boboc. Florile prezintă un receptacul cărnos, lung de 10—12 mm, de care sînt sudate 4 sepale și 4 petale, care se colorează în roșu înainte de înflorire, moment în care se recoltează bobocii; prin uscare aceștia devin bruni și iau aspectul unor mici cuie, de unde numele de „cuișoare".

Cuișoarele reprezintă unul din cele mai vechi și mai apreciate condimente, stimulante și aromatizante. Ele servesc la extragerea uleiului eteric oficinal, *Aetheroleum Caryophylli,* cu proprietăți bactericide și analgezice, mult utilizat în stomatologie în tratamentul cariilor dentare. Uleiul eteric, ca și eugenolul, componentul său principal, găsesc o largă întrebuințare în industria parfumurilor și în semisinteza vanilinei; în scopul din urmă se extrage și uleiul eteric din pețiolul florilor și din frunze [1].

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Bobocii florali

Substanțe anorganice. Conținutul în apă al bobocilor uscați la aer este de 5—11% [4]; cel în cenușă de 5,2—6,7% [1, 2]. Cu excepția anterelor, în toate celelalte organe ale bobocului s-a găsit Mg [3].

Compuși organici. Conținutul cuișoarelor în principalii componenți organici este prezentat în tabelul 1 [1, 3].

Tabelul 1

Conținutul în componenți organici ai bobocilor florali uscați la aer (%)

Ulei eteric	15—21,3 [4]	Pectine	3,6—5,6
Celuloză brută	6—16	Lipide	5—12
Pentozani	8—10	Compuși azotați	5—7
Taninuri	16—20,5	Extract alcoolic	14—20,5
Rășini	6		

Scanned with OKEN Scanner

Uleiul eteric este componentul care imprimă cuişoarelor aroma şi acţiunea analgezică şi dezinfectantă. El se găseşte în drog în cantitate deosebit de ridicată, acesta fiind unul din cele mai bogate în ulei eteric din cîte se cunosc. Se obţine prin antrenare cu vapori de apă a cuişoarelor întregi; este un ulei eteric mai greu decît apa, la început incolor sau uşor gălbui, care cu timpul se închide la culoare pînă la roşu-brun.

Componentul principal al uleiului eteric este eugenolul, 70—96% [4]. O parte din eugenol (2—15%) se găseşte sub formă de acetat [4, 5, 7]. Uleiul eteric mai conţine numeroşi alţi compuşi oxigenaţi, care influenţează aroma drogului: alcool metilic, heptanol, nonanol, alcool benzilic, benzoat de metil, furfural, α-metilfurfural, dimetilfurfural, furfuralcool, metilfurfuralcool, vanilină, valeraldehidă, metil-n-heptilcetonă, metil-n-amilcetonă, salicilat de metil [4, 6], 2-hidroxi-4,6-dimetoxi-5-metilacetofenonă [8], 1,8-cineol [9].

Hidrocarburile din uleiul eteric sînt reprezentate mai ales prin sesquiterpenele izolate încă din secolul trecut, denumite cariofilene [10]. β-Cariofilena se găseşte în cantitatea cea mai mare (10—12%) [7]. S-a stabilit că în uleiul eteric genuin se găseşte şi monoepoxidcariofilen, care se transformă în decursul izolării uleiului prin antrenare cu vapori de apă într-un amestec de α- şi β-cariofilen [11, 12]. Într-un ulei eteric de proveniență indiană, alături de cariofilen s-a semnalat şi circa 0,1% naftalină [13].

S-au găsit în cuişoare următoarele glucide: glucoză, xiloză [13, 14], mici cantităţi de arabinoză [13], ramnoză, galactoză şi fructoză [14].

Drogul conţine triterpenoide pentaciclice, în special acid oleanolic, circa 1% [13, 15, 16]. Dintr-un drog de proveniență indiană s-a izolat acid maslinic (circa 0,15%), precum şi sitosterol (circa 0,10%) [13].

S-au mai izolat patru flavonoide, toate libere, neglicozidate, dintre care două au fost identificate a fi ramnetină şi camferol [17].

Cunoscuta acţiune antioxidantă a cuişoarelor se datoreşte, probabil, acidului labiatic [18]. S-a mai pus în evidenţă prezenţa unui factor antitiaminic termostabil [24].

Peţiolul florilor. Conţine 5—6% ulei eteric, care se extrage industrial şi se comercializează. Este mai puţin aromat decît uleiul de cuişoare. Conţine 83—95% eugenol, şi acetat de eugenol, metil-n-amilcetonă, alcool metilic, furfurol, naftalină, α- şi β-cariofilen şi un alcool sesquiterpenic [4].

Frunzele. În ele se găseşte de asemenea ulei eteric în cantitate de 1,6—4,5% p.u., care se extrage industrial pentru semisinteza vanilinei. Este un ulei eteric de culoare brună-violet închisă, cu miros deosebit de cel din bobocii florali sau din peţiolul florilor; deosebirea se datoreşte conţinutului mai mare în furfurol şi omologi. Cu 80—90% eugenolul este şi în acest caz componentul principal. Acetatul de eugenol se găseşte (ca şi în uleiul eteric din peţioli) numai în cantităţi foarte mici, de asemenea metil-n-amilcetona, care contribuie la aroma uleiului eteric de cuişoare, apare numai în urme. S-au mai găsit un alcool sesquiterpenic şi urme de naftalină [4]. A fost determinat conţinutul frunzelor în acid oxalic, Ca şi P [19].

Scanned with OKEN Scanner

Fructele. Ele sînt bace alungite cu o singură sămînță, recoltate înainte de maturitate, cunoscute sub numele de „antofili". Prin antrenare cu vapori de apă se obține circa 2% ulei eteric, de culoare brună, cu circa 53% eugenol și un fenol solid (circa 35%) cu miros ușor de parafină [4]. S-au găsit în fructe 0,123 mg% carotenoide [20].

Rădăcina. Conține circa 6% ulei eteric, la început de culoare galben deschis, care se închide repede la culoare în prezența aerului și luminii; are aroma uleiului eteric din cuișoare și un conținut de 85—95% eugenol [4].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Arborele de cuișoare este un exemplu de plantă care prin introducere în cultură și-a îmbunătățit conținutul cantitativ și calitativ în principii active. Bobocii florali ai plantei cultivate sînt mult mai bogați în ulei eteric decît cei ai plantei sălbatice [4]. Din bobocii florali obținuți de la plante din flora spontană ale insulelor Moluce s-a obținut numai 3—7,5% ulei eteric [4]. Acest ulei eteric nu conține eugenol, ci eugenonă (2,4,6-trimetoxibenzoilacetonă) și eugenină (2-metil-5-oxi-7-metoxicromonă) [4, 21, 22]; s-au mai extras și identificat încă alte cromone ca: eugentină (2,6-dimetil-5-oxi-7-metoxicromonă), izoeugenitină (2,8-dimetil-5-oxi-7-metoxicromonă) și izoeugenitol (2,8-dimetil-5,7-dioxicromonă [4, 23], care nu s-au găsit în uleiul eteric din plante cultivate.

Bibliografie

1. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK și J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 398.
2. H. SPRINKMEYER și A. FURSTENBERG, *Z. Unters. Nahrungs. Genussm.*, **12**, 652 (1906).
3. W. PLAHL, *Z. Unters. Nahrungs. Genussm.*, **42**, 246 (1921).
4. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie-Verlag, Berlin, vol. VI, 1961, p. 88.
5. B. H. SMITH, *Perfum. Record*, **37**, 144 (1946).
6. H. MASSON, *Compt. Rend.*, **149**, 630, 792 (1909).
7. E. CERMA și B. STANCHER, „Atti Conv. Reg. Aliment. Conv. Naz. Qual. 4th", Trieste (1965), 1966, p. 634.
8. S. HUNECK., *Phytochemistry*, **11**, 3311 (1972).
9. O. R. GOTTLIEB et al., *Phytochemistry*, **11**, 1185 (1972).
10. O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.*, **271**, 287 (1892).
11. W. TREIBS, *Chem. Ber.*, **80**, 56 (1947).
12. Y. R. NAVES, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 378 (1948).
13. C. R. NARAYANAN și A. A. NATU, *Phytochemistry*, **13**, 1999 (1974).
14. L. COASSINI LOKAR, *Ann. Fac. Econ. Com. Univ. Studi Messina*, **4**, 693 (1966).
15. A. W. VAN DER HAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **43**, 546 (1924); **46**, 775 (1927).
16. O. GASSIC et al., *Arch. Farm.*, **20**, 7 (1970).
17. M. HOTON-DORGE, Chromatog. Electrophorèse Intern. Symp. V., Press. Acad. Europ., Bruxelles, 1969, p. 467.

Scanned with OKEN Scanner

FOENICULUM VULGARE Mill.

Specia *Foeniculum vulgare* Mill. *(Umbelliferae=Apiaceae)* este o plantă ierboasă, perenă, cultivată din antichitate. Prezintă două subspecii, mai multe varietăți și numeroase forme de cultură. Pentru drogul oficinal interesează ssp. *capillaceum* (Gilib.) Holmboe, var. *vulgare* (Miller) Thellung, cu fructe mici de culoare mai închisă, cunoscute sub numele de fenicul amar, precum și var. *dulce* (Miller) Thellung, cu fructe mai lungi, de culoare verde-gălbuie, cunoscute sub numele de fenicul dulce.

F. vulgare, var. *vulgare,* este cultivată mai ales în nordul și sud-estul Europei, în R. F. Germania și R. D. Germană, U.R.S.S., România, Cehoslovacia, Ungaria precum și în India, Japonia, Argentina, S.U.A. F. *vulgare,* var. *dulce* este cultivată în sudul Europei, în Franța, Spania, Italia [1]. Cele două varietăți se deosebesc nu numai prin caractere morfologice, ci și prin cele chimice.

Se recoltează și utilizează fructele cu acțiune aromatică, stomahică, carminativă, galactagogă, expectorantă, fiind totodată un condiment. Ele servesc și la extragerea uleiului eteric, *Aetheroleum Foeniculi,* cu proprietăți aromatizante.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Fructele

Substanțe anorganice. Fructele coapte, păstrate la aer, conțin 10—16% apă [3] și 5,84—7,40%, în medie 6,58% cenușă [2]. Ca elemente ele conțin Zn, Ni, Co, Cr, Fe, Ca, Mg, Cu, K, Na, V, Ce, Mo și Ti [62].

Compuși organici. Proprietățile farmacologice și de condiment ale fructelor se datoresc în primul rînd uleiului eteric. Cantitatea în care se găsește în fructe diferă după proveniență; în cele ale var. *vulgare* din centrul și estul Europei, între 3,44 și 7,2% [1]; în fructe provenite din India s-a găsit chiar 8,5% [5], cele de proveniență românească conțin 4,30—5,41% [1, 4]. Fructele var. *dulce* sînt mai sărace în ulei eteric; cele provenite din Franța, Italia, Iugoslavia conțin 1,7—3,8% [1,], iar cele din Egipt 2,45—3,5% [6].

Componentul principal al uleiului eteric este *trans*-anetolul, care se găsește în var. *vulgare* în cantități de 50—75% [1, 7, 8, 64], iar în

var. *dulce*, de 78—90% [1, 7, 9, 10]. Este însoţit, în ambele varietăţi, de cantităţi mici de *cis*-anetol (0,2—0,5%) [8, 10, 11], precum şi de estragol sau metilchavicol (2,6—6%) [10, 12].

Se semnalează în uleiul eteric derivaţi fenilpropanici ca *p*-metoxifenilacetonă, feniculină, dihidroanetol, di-*p*-metoxistilben, aldehidă anisică, acid anisic [1, 8], metilizoeugenol, anisil-metilcetonă [16], miristicină [55], cetonă anisică, acetaldehidă, *p*-metoxipropiofenonă, *p*-metoxi-1-fenil-1-propanol [58], care sînt consideraţi produşi de oxidare, ce se formează pe parcursul extragerii şi conservării uleiului eteric şi cresc cantitativ în detrimentul anetolului şi estragolului [8].

Pe lîngă derivaţii fenilpropanici, care reprezintă 75% din componenţi [8], uleiul eteric conţine şi o fracţiune de derivaţi terpenici, dintre care s-au identificat: α-pinen, camfen [1, 8, 10, 12, 16, 17, 23], β-pinen [8, 12, 16, 17], α-tujen, α-fenchen [12], sabinen [8, 12, 21], Δ^3-caren [12, 18, 21], mircen [8, 10, 12, 16, 17], α-felandren [1, 8, 12, 23], α-terpinen [8, 12, 16, 19], limonen [1, 8, 10, 12, 16, 23], β-felandren [8, 12, 21], *cis*-ocimen [10, 12], *trans*-ocimen [12, 21], γ-terpinen [8, 12, 17, 21], *p*-cimen [8, 10, 12, 16, 17], terpinolen [8, 12, 16, 21], 1,8-cineol [8, 16], camfor [8, 16, 17, 22], linalool [8, 20], terpinenol-(4), acetat de fenchil [8], acetat de bornil, citral, safranal, carvacrol [16], ocimenol [8], alcool fenchilic [1, 15]. Terpenoida 1,8-*trans*-terpin s-a semnalat numai în varietatea *dulce* [24].

Componentul prin care se diferenţiază cel mai bine cele două varietăţi este fenchona; în var. *vulgare* aceasta variază între 10 şi 30% [7, 12—14], imprimînd uleiului eteric gustul amărui, pe cînd în var. *dulce* nu depăşeşte 10%, uneori fiind sub 1%, sau chiar absentă [7, 9, 12, 14, 15].

Din determinările cantitative efectuate pe numeroase probe de ulei eteric obţinut atît din var. *vulgare* cît şi din var. *dulce* de diverse provenienţe a rezultat că var. *vulgare* are un conţinut relativ ridicat de α-pinen (1,8—4,7%) şi relativ scăzut de limonen (1,5—2,5%), pe cînd în var. *dulce* invers, α-pinenul se găseşte în cantitate mai mică (0,4—0,8%) şi limonenul în cantitate mai mare (4,2—5,4%) [8, 14]. În general, uleiul eteric prezintă o componenţă constantă şi specifică varietăţii [14]. Se semnalează totuşi şi abateri, îndeosebi la provenienţe neeuropene; astfel, într-un ulei eteric provenit de la var. *vulgare*, cultivată în provincia Madras din India, componentul principal este estragolul şi nu anetolul [5].

Fructele conţin 9—19,7% lipide [3, 6, 25, 27] caracterizate printr-un conţinut ridicat în acid petroselinic (70,1—74,3% din totalul acizilor graşi) [26, 27], alături de care se semnalează alţi izomeri octadecanoici (6,5—9,7% [27]) ca acidul $\Delta^{7,8}$-octadecenoic, acidul oleic [26] şi acidul $\Delta^{5,6}$-octadecenoic [28], precum şi acid linoleic (12,3—14,4%) [27]. Dintre acizii saturaţi s-au găsit acid arachic şi cantităţi mici de acid palmitic (vezi vol. I, tabelul 37, p. 360). Fracţiunea lipidică conţine circa 30% acizi volatili, 7—12% aparţinînd seriei C_{11} şi 17—24% seriei C_{12} [26]. Fracţiunea lipidică mai cuprinde un amestec de ceruri (8—10%), formate din alcooli cu mai mult de 18 C şi din acizii palmitic, arachidic şi behenic. Insaponificabilul (în cantitate relativ mare, 4—5%) con-

Scanned with OKEN Scanner

ține stigmasterol [29, 59], sitosterol, Δ^7-stigmastenol, campesterol, colesterol, Δ^7-campestenol, Δ^5-avenasterol, un campestadienol, un stigmastadienol, esculetină [59], umbeliferonă [29, 59] și tocoferoli 50—60 mg% ulei gras) care cuprind 75% γ-tocotrienol, 9—10% α-tocotrienol, 7—9% α-tocoferol, 1,5—2% β-tocoferol și 5—6% γ-tocoferol; lipsește β-tocotrienolul [57].

Fructele mai conțin 13—15% celuloză brută, 4—5% glucide simple [3], 5—6% pentozani, 1,3—3% pectine [3, 30], 14—22% proteine [3, 25], acid cafeic, acid clorogenic [31], o glicozidă probabil triterpenică [29] și o fitosteril-β-fructofuranozidă [59]. Din fructele de fenicul var. *dulce* de proveniență egipteană s-a izolat o substanță cristalizată de structură încă neprecizată, denumită shamarină [6], furocumarinele xantotoxină, imperatorină, bergapten și marmesină, precum și terpenoida α-amirină [63]. În cele de proveniență iraniană s-a pus în evidență prezența unei quercetozide [60], iar în cele din India s-a găsit apiină precum și manitol [56].

Rădăcina. Ea conține 0,50—0,7% ulei eteric cu compoziția chimică diferită de aceea a uleiului eteric din fructe. Componentul principal este dilapiolul, reprezentînd circa 90% [14], care este însoțit de anetol, miristicină, apiol și de terpenele α- și β-pinen, camfen, mircen, α- și β-felandren, *cis*-ocimen, α- și γ-terpinen, limonen, *p*-ocimen și terpinolen [32].

S-au identificat în rădăcină (ca dealtfel în toată planta) numeroși acizi fenilcarboxilici ca: cinamic, *p*-hidroxicinamic, cafeic, ferulic, benzoic, anisic, *p*-hidroxibenzoic, vanilic, gentisic, *o*-cumaric, protocatehic, siringic și sinapic, precum și acizii fumaric, malic, tartric, citric, shikimic și chinic [32].

Se mai semnalează în rădăcini prezența stigmasterolului, a unor derivați polienici [29], precum și a unor cumarine, dintre care s-au identificat umbeliferonă și bergapten [29, 33].

Herba. Cea uscată conține circa 0,25% ulei eteric [1, 19], inegal repartizat în diversele organe. Cele mai bogate sînt florile (4,2%), urmează inflorescențele cu flori și boboci (1,6%). Inflorescențele cu fructe verzi sînt mai bogate în ulei eteric (1,1%) decît cele cu fructe coapte (0,9%); frunzele superioare conțin 0,9—1,2% [14, 17], cele inferioare 0,7%, tulpinile tinere 1,1%, iar cele bătrîne 0,2% [14]. Compoziția chimică a uleiului eteric din herba este similară cu aceea a celui din fructe. Proporția diverșilor componenți, caracteristică pentru var. *vulgare* și var. *dulce,* se menține și în cazul uleiului eteric din herba. Astfel, în uleiul eteric din plante tinere var. *vulgare* s-au găsit 65,9% *trans*-anetol, 3,7% estragol, 4,9% fenchonă, 14,3% α-felandren, 2,7% α-pinen și 2,3% limonen, componentele care constituie caracteristica varietății; în uleiul eteric din florile de var. *vulgare* s-a găsit 63% *trans*-anetol, 2,1% estragol, 7,4% fenchonă, 12,9% α-felandren, 4,3% α-pinen și 2,3% limonen, iar în uleiul eteric din florile var. *dulce* 70% *trans*-anetol, 3,1% estragol, numai 0,04% fenchonă, 0,5% α-pinen și 1,2% α-felandren, dar 16,1% limonen [14, 17].

Scanned with OKEN Scanner

În toate organele plantei s-au identificat acizii organici care apar şi în rădăcină [32], şi care au fost citaţi mai sus. Se semnalează în herba şi prezenţa cinarinei [39]. Conţinutul în acizi fenilcarboxilici creşte cu înălţimea de inserţie a organului, începînd de la rădăcinile cele mai subţiri pînă la sumităţile florale [32]. În organele verzi, autotrofe, se acumulează acizii fenilcarboxilici cu ambele grupări OH libere (acid cafeic), iar în cele heterotrofe acizii cu un OH metilat (acid ferulic) [32].

Frunzele conţin glicozide flavonice ca quercetin-3-glucoglucuronida şi 3-glucuronida (nelumbozida) [35, 36], quercetin-3-arabinozida (avicularina), camferol-3-glucuronida şi 3-arabinozida [37].

În flori şi fructe tinere s-au pus în evidenţă inhibitori de creştere de tipul β, care inhibă dezvoltarea coleoptilelor de grîu [38]. Dintre substanţele minerale s-a determinat conţinutul în Ca (0,62—1,86%) [40] şi în oligoelementele Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Hg şi Pb [61].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Conţinutul în ulei eteric din diversele organe, ca şi compoziţia acestuia se modifică în decursul dezvoltării plantei [1, 41]. S-a putut stabili o corelaţie pozitivă între creşterea plantei şi conţinutul în ulei eteric al fructelor [41], dar nu şi între greutatea celor două mericarpe ale diachenei (în care uleiul eteric este diferit repartizat) şi cantitatea de ulei eteric [42].

În herba, conţinutul de ulei eteric prezintă fluctuaţii; dacă la începutul vegetaţiei se înregistrează 0,04%, el creşte pînă la de 8—9 ori, pentru a atinge un maxim în luna martie, apoi începe să scadă [41]. În oricare organ conţinutul în ulei eteric scade atunci cînd îmbătrîneşte [14].

Reprezentarea cantitativă a componenţilor uleiului eteric se modifică în decursul ontogenezei în mod caracteristic varietăţii. În cazul var. *vulgare,* pe măsură ce frunzele şi tulpinile îmbătrînesc, creşte conţinutul în α-pinen şi α-felandren şi scade cel în fenchonă (de la 18% la urme) şi în anetol; la var. *dulce* creşte conţinutul în limonen (pînă la 40%), α-pinenul şi α-felandrenul rămînînd constante, anetolul scade pînă la 50% iar fenchona este prezentă tot timpul în urme [14]. În fructele ambelor specii anetolul, estragolul şi fenchona sporesc odată cu maturarea lor, iar hidrocarburile α-pinen, α-felandren şi limonen scad [7, 14]. Pe măsură ce fructele se dezvoltă, odată cu creşterea cantităţii uleiului eteric, sporeşte şi conţinutul în proteine şi în lipide, cel în K şi P rămînînd constant. Cantitatea maximă de ulei eteric se găseşte înainte de completa maturitate, stadiu care diferă în funcţie de proveniență [43].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Clima şi amplasarea culturii influenţează conţinutul în ulei eteric, dar nu şi componenţa lui, care rămîne o constantă caracteristică tipului respectiv de ulei eteric [14]. În anii mai secetoşi şi călduroşi conţinutul în ulei eteric este mai mare. Plantele din primul an de vege-

Scanned with OKEN Scanner

tație sînt mai sărace în ulei eteric decît cele din anii următori, deoarece maturarea fructelor se face mai tîrziu, pe timp mai răcoros [43].

Pentru a grăbi coacerea este avantajos semănatul cît mai timpuriu [45]. Plantele semănate la sfîrșitul verii, toamna și în pragul iernii, au un conținut mai mare în ulei eteric decît cele semănate primăvara [43, 44, 46]. Distanța între rînduri și între plante pe un rînd, influențează de asemenea acumularea uleiului eteric, un spațiu mai mare permițînd o dezvoltare mai bună a plantei, ceea ce duce la un spor al producției de fructe și de ulei eteric la hectar [43, 45]. Semănatul timpuriu favorizează și acumularea de ulei gras în fructe, fără a afecta proporția de acid petroselinic [27].

În încercările de cultivare a feniculului în sere construite cu folii translucide, s-a observat că în comparație cu plantele cultivate în cîmp, cele din sere conțin mai puține monoglucide, zaharoză și amidon și mai multe proteine, fără să fie afectat conținutul în vitamine [47].

Administrarea de îngrășăminte NPK are un efect pozitiv asupra producției de fructe și a conținutului lor în ulei eteric [48—50]; de asemenea, stropirea plantelor cu soluție de 2,2-dimetilhidrazida acidului succinic, cînd au sporit și glucidele și lipidele totale, fără ca conținutul în proteine să fie afectat [51].

S-a urmărit efectul unui extract apos (obținut la rece) din *Artemisia absinthium* (pelin) asupra unor compuși din frunzele și fructele de fenicul, constatîndu-se că în fructele menținute două zile în extract, activitatea catalazei și peroxidazei a fost crescută; frunzele plantelor de fenicul, cultivate în nisip și tratate cu acest extract, au fost mai suculente, au conținut mai mult potasiu și acizi organici, mai ales acid succinic, dar erau mai sărace în glucide decît frunzele plantelor netratate. Wolfatoxul a produs efecte similare cu ale extractului de *A. absinthium* [52]. Pelinul cultivat în asociație cu feniculul produce asupra acestuia fenomene alelopate de inhibiție a creșterii [53]; s-a stabilit că absintina din pelin are acțiune inhibitoare, în timp ce artemitina stimulează creșterea [52].

Ierbicidele Aresin, Afalon și Prometrin n-au afectat conținutul fructelor în ulei eteric dar au determinat modificări ale compoziției acestuia; sub influența Aresinei și Afalonului a scăzut conținutul în anetol și a crescut cel în fenchonă; Prometrina n-a influențat anetolul, dar a produs o scădere a hidrocarburilor terpenice [54].

În fructele plantelor tratate cu HCH sau DDT au fost detectate reziduuri ale insecticidelor sau metaboliților lor, dar în cantități sub limitele maximale admise [34].

S-au făcut încercări de h i b r i d a r e între diverse varietăți de fenicul; hibridul între var. *vulgare* și var. *dulce* a moștenit conținutul scăzut de fenchonă a genitorului feminin [12].

Bibliografie

1. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VI, 1961, p. 432.
2. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie, 8,* 189 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

3. C. GRIEBEL în A. BÖMER, A. JUCKENACK și J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 479.
4. V. CALCANDI et al., *Pharmazie*, **16**, 331 (1961).
5. C. S. SHAH et al., *Planta Med.*, **18**, 285 (1970).
6. M. R. I. SALEH et al., *J. Pharm. Sci. U. Arab. Rep.*, **5**, 49, 55 (1964).
7. T. BETTS, *J. Pharm. Pharmacol.*, **20**, 61, 469 (1968).
8. A. KRAUS, Teză, Univ. Cluj, 1979.
9. I. U. W. OSISIOGU, *Planta Med.*, **15**, 30 (1967).
10. R. VLAHOV et al., *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **17**, 30 (1967).
11. J. R. NAVES, *Parfum. Cosmet. Sav.*, **1**, 219 (1958).
12. J. KARLSEN et al., *Planta Med.*, **17**, 281 (1969).
13. C. BALLARIN și J. BALLARIN, *Pharmazie*, **27**, 544 (1972).
14. L. TOTH, *Planta Med.*, **15**, 157, 371 (1967).
15. G. A. BRASIL e SILVA și L. BAUER, *Rev. Bras. Farm.*, **54**, 143 (1973).
16. M. I. GORYAEV et al., *Izvest. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Chim.*, **19**, 46 (1969).
17. M. B. EMBONG et al., *Can. J. Plant Sci.*, **57**, 829 (1977).
18. M. von SCHANTZ, *Planta Med.*, **16**, 395 (1968).
19. C. E. MILLER, *J. Amer. Pharmac. Assoc., Sci. Ed.*, **40**, 377 (1951).
20. M. von SCHANTZ și S. JUVONEN, *Arch. Pharm.*, **302**, 775 (1969).
21. Y. MASADA, „Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry", J. Wiley et Sons, New York, London, 1976, p. 92.
22. M. BUKALA et al., *Farm. Polska*, **9**, 689 (1968).
23. H. ROTHBÄCHER și A. KRAUS, *Pharmazie*, **25**, 566 (1970).
24. L. PEYRON et al., *Bull Soc. Chim. France*, *1*, 339 (1969).
25. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. IV, 1950, p. 638.
26. A. R. S. KARTHA și R. A. KHAN, *Chem. and Ind.*, **1969**, 1869.
27. J. P. MOREAU et al., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **43**, 352 (1966).
28. A. R. S. KARTHA și Y. SELVARAJ, *Chem. and Ind.*, **1970**, 831.
29. TH. KARTNIG et al., *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **67**, 10 (1965).
30. J. HANUS și BIEN, *Z. Unters. Nahrungs. Genussm.*, **12**, 395 (1906).
31. A. BAERHEIM-SVENDSEN, *Pharm. Acta Helv.*, **26**, 258 (1951).
32. K. TRENKLE, Dissertation, Hamburg, 1970; *Planta Med.*, **20**, 289. (1971); *Pharmazie*, **24**, 782 (1969); **27**, 319 (1972).
33. D. Z. ABYSHEV și I. A. DAMIROV, *Azerb. Med. Zhur.*, **49**, 7, 32 (1972); **53**, 7, 34 (1976).
34. J. SOBOTKA-WIERZBOWICZ, *Acta Pol. Pharm.*, **31**, 345 (1974).
35. N. TASHICHIRO et al., *Yakugaku Zasshi*, **81**, 1158 (1961).
36. T. NAKAOKI et al., *J. Pharm. Soc. Japan*, **81**, 1158 (1961).
37. J. B. HARBORNE și N. A. M. SALEH, *Phytochemistry*, **10**, 399 (1971).
38. R. TIZIO, *Phyton (Buenos Aires)*, **22**, 169 (1965).
39. M. L. SCARPATI et al., *Ann. Chimica (Roma)*, **47**, 155 (1957).
40. B. K. SHAKURI și A. V. RAGIMOV, *Trudi Nakhich. Kompl. Zon. Opyl. Sta.*, **6**, 101 (1969).
41. A. EL-HAMIDI și S. S. AHMED, *Pharmazie*, **21**, 438 (1966).
42. E. STHAL și D. HERTING, *Planta Med.*, **29**, 1 (1976).
43. E. MATEESCU et al., *Anal. ICAR, Ser. B.*, **28**, 141 (1960).
44. E. COICIU și G. RÁCZ, „Plante medicinale și aromatice, Edit. Academiei, București, 1962, p. 296.
45. S. EL-GENGAIHI și N. ABDALLAH, *Pharmazie*, **33**, 605 (1978).
46. S. SOFONEA, „Lucrările Conf. Naț. Farm.", București, 1958, p. 462.
47. KH. KH. KARIMOV și R. S. ARIFOVA, *Izv. Akad. Nauk. Tadj. SSR Ser. Biol. Nauk*, **2**, 3 (1973).
48. M. MÜLLENBERG, *Herba Hung.*, **5**, *2—3*, 183 (1966).
49. H. M. EL-LABBAN et al., *Bull. Fac. Pharm. Cairo Univ.*, **11**, 357 (1972/73).
50. N. ABDALAH et al., *Pharmazie*, **33**, 607 (1978).
51. E. N. ABOU-ZIED, *Biol. Plant.*, **16**, 123 (1974).
52. C. SCHWAER, *Biol. Zbl.*, **81**, 597 (1962); *Flora (Jena)*, **152**, 509 (1962).
53. H. R. BODE, *Naturwiss.*, **51**, 117 (1974).
54. K. KAZAKOVA și I. TANEV, „4th Mezhdunar. Kongr. Efirnym. Maslam", Moscova, (1968), **2**, 78 (1972).
55. J. P. HARBORNE et al., *Phytochemistry*, **8**, 1729 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

GLYCYRRHIZA GLABRA L.

Specia *Glycyrrhiza glabra* L. *(Leguminosae=Fabaceae)* este o plantă ierboasă, vivace prin rizomul și rădăcinile foarte bine dezvoltate, din care se desprind stoloni lungi, subterani.

Se cunosc mai multe varietăți, cu răspîndire delimitată geografic, care diferă între ele prin gradul de pubescență al tulpinilor, prin culoarea florilor și dimensiunea rădăcinilor: var. *typica* Reg. et Herd., glabră, cu flori de culoare albastră, avînd o rădăcină principală înfiptă în pămînt pînă la 1 m și stoloni numeroși pînă la 1,5 m lungime, este răspîndită în jurul Mării Mediterane, Europa centrală pînă în sud-vestul Asiei și se cultivă mai ales în Spania și sudul Italiei, cît și în Marea Britanie și S.U.A.; var. *glandulifera* Waldst. et Kit., cu tulpină pubescentă, flori violete și lipsită de stoloni, este răspîndită și cultivată în Europa orientală și sudul Siberiei; var. *violacea* Boissier, aproape glabră, cu flori violete, crește în văile Tigrului și Eufratului; var. *pallida* Boissier, cu flori albe-roz, crește în Siria. Toate varietățile pot furniza drogul oficinal, *Radix Liquiritiae* sau *Radix Glycyrrhizae*, format nu numai din rădăcini, ci și din rizom și stoloni [1]. Drogul oficinal este decorticat.

Radix Liquiritiae este unul din cele mai vechi droguri medicinale, cunoscut încă în medicina Egiptului și Indiei antice, greacă, romană, arabă, chineză, scitică. Timp de secole a fost utilizat ca expectorant, fluidificant al secrețiilor bronhice, ușor laxativ, diuretic și corector de gust. După anul 1950, observațiile cu privire la acțiunea spasmolitică, antiulceroasă și antiflogistică a drogului și a principalelor sale componente, a suscitat numeroase cercetări, care fac subiectul unei vaste literaturi [2, 3].

Pentru gustul său dulce, licviriția (lemn dulce) a găsit utilizare în patiserie, industria băuturilor, a berii, în manufactura tutunului, iar pentru proprietățile sale spumante la confecționarea unor stingătoare de incendii.

În afară de *G. glabra,* alte specii ale genului, cum sînt *G. uralensis* Fisch, *G. pallidiflora* Maxim., *G. echinata* L., sînt utilizate de asemenea ca sursă de obținere a rădăcinilor cu conținut similar în principii active, fără a fi însă oficinale. *G. echinata* L. se găsește și în cultură.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Rădăcinile (inclusiv rizomii și stolonii)

Substanțe anorganice. Rădăcinile de diverse proveniențe, decorticate și uscate, conțin 3,20—8,8% cenușă [1, 4—7]. Rădăcinile nedecorti-

Scanned with OKEN Scanner

cate sînt mai bogate în cenușă (4—10%) [4]. Ca elemente s-au determinat 0,58% CaO, 0,036% Na, 0,32% P_2O_5, 7,9 mg% Fe, 2,8 mg% Mn, 1 mg% Zn, 0,35 mg% Cu și 0,015 mg% Mo [10].

Compuși organici. Cei mai importanți componenți organici sînt saponinele triterpenice, dintre care principala este acidul glicirizinic (acid glicirizic), care se găsește în plantă sub formă de sare de Ca, K și Mg [4, 8]. Sub această formă a fost izolat încă la începutul secolului trecut și denumit glicirizină [9]; mai tîrziu s-a stabilit caracterul de sare al glicirizinei și de glicozidă a acidului glicirizic [11].

Conținutul în glicirizină găsit de diferiți autori variază foarte mult din cauza factorilor ecologici cît și a metodelor de determinare cantitativă aplicate; s-au consemnat valori între 2,3—20,1% [1, 5, 7, 12—15]. În părțile subterane ale plantei care cuprind rizomi, rădăcini și stoloni, glicirizina este inegal repartizată; rizomul este mai bogat ca rădăcinile, iar în rizom este localizată mai ales în scoarță. După unii autori rizomii verticali, care poartă tulpinile au același conținut în glicirizină ca și cei orizontali [59]; după alți autori rizomii orizontali sînt considerabil mai bogați [60]. Rădăcinile bătrîne conțin mai multă glicirizină decît cele tinere [15].

Acidul glicirizic, un compus de circa 50 de ori mai dulce decît zaharoza, este o diglucuronidă a acidului gliciretic (acid gliciretinic) lipsit de gustul dulce. Acesta din urmă se găsește sub două forme stereoizomere: acizii 18α- și 18β-gliciretic [16—18]. După unii autori, în plantă s-ar găsi numai sub formă 18β. Izomerul 18α s-ar forma în timpul hidrolizei acide [67].

După hidroliza acidă a totalului de glicozide triterpenice, din apele reziduale de la separarea acidului gliciretic, s-au izolat o serie de alte triterpene pentaciclice, înrudite structural, cum sînt: acizii 18α-hidroxigliciretic [19, 20], 24-hidroxigliciretic [20], 26-hidroxigliciretic [23], 28-hidroxigliciretic [21], 11-deoxigliciretic, 21,24-dihidroxi-11-deoxigliciretic [20], liquiritic (un stereoizomer al acidului gliciretic) [19, 20], 24-hidroxiliquiritic, 21α,24-dihidroxiliquiritic [20], liquoric (cu o punte de oxigen între C-16 și C-21) [22], glabric (acid 2α,3β-diol-12-oleanen-14--on-30-oic) [23a], glaboric (acid glabrinic) [17], glabrolonic [24], gliciretol (cu COOH în loc de OH la C-30) [19, 20], β-amirina [25b], glabrolida, deoxiglabrolida, izoglabrolida și 21α-hidroxiizoglabrolida, ultimele patru cu structură lactonică [19, 20], și alți derivați similari [19, 23a].

În afară de acești componenți triterpenici de tip oleanan, s-a mai semnalat prezența acidului betulinic [26] de tip lupinan.

O a doua grupă de compuși farmacologic importanți o formează flavonoidele. În rădăcini s-au găsit flavonoide din grupa flavanonelor, a chalconelor și izoflavonelor, în cantitate de 1—1,5% [4]; s-au izolat și caracterizat circa 27 reprezentanți [27].

Prima flavonoidă izolată a fost liquiritina [28], care este flavonoida preponderentă (0,45—0,60%) [29]. Alte flavanone libere sau glicozidate, izolate și caracterizate sînt: ramnoliquiritina (4′-ramnoglucozida liquiritigeninei) [4, 25a, 30, 31], glabranina (5,7-dihidroxi-8-(3′3′-dimetilalil)--flavanonă) [30], pinocembrina [32], glabrolul [26], 4′-glucoapiozida liquiritigeninei [68] și 3′-hidroxiglabrol [69].

Scanned with OKEN Scanner

Din grupa chalconelor s-au izolat izoliquiritina [33], neoizoliquiritina [34a], ramnoglucozida izoliquiritigeninei [4, 30], izoliquiritigenina liberă [31, 35], licurozida (4-O-(O-β-D-glucopiranozil-2β-D-apiofuranozida *trans*-izoliquiritigeninei) [27, 36] și alte chalcone încă neidentificate [27, 37].

Dintre izoflavone și izoflavanone s-au identificat formononetina (ononetină, biochanină B) [23b, 38b], licoricidina (3′,6-diizopentenil-2′, 4′,5′-trihidroxi-7-metoxiizoflavan) [66], prunetina [32], glizarina [39], licoricona (2′,7-dihidroxi-4′,6′-dimetoxi-5′-(3,3-dimetilalil)-izoflavonă), care este unicul exemplu de flavonoidă naturală cu inelul B de tip floroglucină [40, 41], glabridina [26], hispaglabridina A, hispaglabridina B, 4′-*o*-metilglabridina, 3′-metoxiglabridina și fascolinizoflavan [69].

Un grup aparte de constituenți îl formează cei de tip cumestan, izolați în ultima vreme și denumiți glicirol, 5-O-metilglicirol și izoglicirol [26].

Rădăcina mai conține urme de tanin [1] și cumarine, ca herniarină, umbeliferonă [38a] și o 3-arilcumarină nouă denumită glicirină [71], precum și acizi hidroxicinamici ca acid ferulic și sinapic [38a]. Alți acizi organici semnalați sînt acizii benzoic [42], malic [9], salicilic și *o*-acetilsalicilic [69].

Dintre compușii azotați, care reprezintă circa 0,25—0,77% [1, 43] s-a izolat colină (0,65%), betaină (0,09%) [43] și după indicații mai vechi 2—4% asparagină [1]. Dintr-un extract metanolic s-a separat o fracțiune solubilă în apă, în care s-au identificat compuși cărora se datorește utilizarea rădăcinilor de licviriția ca aromatizant al tutunului și anume: N-(1-deoxi-D-fructozil)-L-prolină, N-(1-deoxi-D-fructozil)-L-alanină, N-(1-deoxi-D-fructozil)-L-asparagină și N-1-deoxi-D-fructozilul acidului L-aspartic. S-au mai identificat o serie de aminoacizi liberi, ca acidul aspartic, treonină, serină, prolină, glicină, alanină, valină, izoleucină și acid γ-aminobutiric [44].

Rădăcina conține pînă la 3,5% lipide [1]; după saponificare s-au izolat trei acizi saturați dintre care s-au identificat acidul palmitic, patru acizi mononesaturați, unul fiind acidul oleic și trei acizi polinesaturați [45]. Nesaponificabilul conține β-sitosterol [25b, 45, 46], 22,23-dihidrostigmasterol [47] și stigmasterol [25b]. S-au mai izolat parafina nonacosan și alcoolii parafinici, tetracosanolul și octacosanolul [25b].

Rădăcinile conțin glucidele: glucoză (0,6—4,1%), fructoză (0,3—4,1%), zaharoză (7,50—20,3%) [1, 7, 48] și uneori maltoză (0,1—0,6%) [48], care contribuie la gustul lor dulce. Conținutul în amidon este mare (20—30%) [1]. Se mai semnalează hemiceluloză [49] și după indicații mai vechi, manitol [1]. S-a separat și o fracțiune de glucoproteine, care este considerată responsabilă de efectul alergenic asupra pielii pe care-l provoacă uneori rădăcina de licviriție [49].

Prin antrenare cu vapori de apă s-au obținut cantități mici 0,03—0,035%) de ulei eteric conținînd salicilat de metil [50], iar prin extragere cu diclormetan urmată de distilare, 0,42% ulei eteric în care s-au identificat 63 de componente, principalele fiind butirolactonă, 2-acetilfuran, 2-acetilpirol, 5-metil-2-furilaldehidă și alcool furfurilic [70].

Dintr-un extract alcoolic s-a separat o fracțiune (0,035%) cu marcante proprietăți estrogene [4, 25b, 42, 46, 51]; unii autori au presupus

Scanned with OKEN Scanner

că substanța responsabilă de această acțiune ar fi β-sitosterolul [46], alți autori însă, fracționînd cromatografic concentratul, au obținut substanțe cu Rf foarte apropiat de acela al estronei și estradiolului [4, 42].

S-a mai obținut din rădăcini un concentrat alcoolic sau eteric cu acțiune antilizozimică al cărui factor activ pare a fi o flavonoidă [52].

Se mai semnalează vitamine din grupul B și anume un factor similar cu acidul pantotenic (33μg/g) și unul similar cu biotina [53, 54].

Frunzele și herba. Partea aeriană a plantei conține de asemenea derivați triterpenici, însă în cantitate mică și puțin studiați. S-au izolat glicirizină, acid uralenic [55], ester metilic al acidului olean-11,13(18)--dien-3,24-diol-30-oic și probabil al acidului olean-9(11)12-dien-3,24-diol--30-oic [56] precum și două triterpene neidentificate [55].

Grupul flavonoidelor este mai diversificat. El cuprinde, spre deosebire de rădăcină, mai ales flavone libere sau glicozidate; s-au găsit quercetină, izoquercetrină, glifozidă (o flavonozidă nouă cu o grupare acetil legată la glucoza izoquercetrinei), quercetin-3-glucobiozidă, camferol, camferol-3-glucobiozidă, astragalină, astragalinmonoacetat, izoramnetină, saponaretină care se transformă în mediul acid parțial în vitexină [34b, 36, 57]. Frunzele și herba mai conțin flavonoide și din grupa flavanonelor, chalconelor și auronelor, ca liquiritigenină, liquiritină, neoliquiritină (7-β-D-glucopiranozida liquiritigeninei), izoliquiritigenină, izoliquiritină, neoizoliquiritină (4-β-D-glucopiranozida-*trans*-izoliquiritigeninei), licurozidă (4-β-D-glucopiranosil-2β-D-apro-D (sau L)-furanozida--*trans*-izoliquiritigeninei) [58], genkwanină, izoaurozidă (folerozidă) [57], glabrozidă [27] și folerogenină, aceasta din urmă fiind (—)-2H,3H-*cis*--5,4′-dihidroxi-7-metoxiflavanonol (primul flavanonol natural de configurație *cis*) [57]. Nu s-au constatat diferențe în componența calitativă a flavonoidelor din frunzele plantelor colectate din diferite părți ale U.R.S.S. [57].

În herba s-a determinat și conținutul în glucide totale (8,21%), reducătoare (1,75%) și în amidon (1,53%) [14].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

În decursul dezvoltării plantei, conținutul în glicirizină variază. Asupra perioadei în care conținutul este maxim, părerile sînt împărțite; după unii autori conținutul maxim ar fi situat în perioada de iarnă [15], după alți autori înainte de înflorire, în luna iunie [12, 13, 61] sau după înflorire [14], după care conținutul începe să scadă, atingînd un minim la maturarea fructelor (în luna august), apoi crește din nou, ajungînd toamna la valorile înregistrate primăvara [12, 61]; s-a mai afirmat că toamna (octombrie), după încetarea vegetației, conținutul în saponine ar fi minim [62].

Cantitatea de glucide din rădăcini variază în decursul dezvoltării plantei în paralel cu glicirizina. Amidonul atinge în rădăcini un maxim primăvara și altul toamna, iar în herba un singur maxim, primăvara, urmat de descreștere treptată [14].

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Specia se cultivă mai ales pe soluri nisipoase şi pe terenuri supuse eroziunii şi alunecării. Unii autori nu au găsit vreo relaţie între conţinutul rădăcinilor în glicirizină şi caracteristicile solului, ca pH, substanţe organice, H_2O, CO_3^{2-} Cl^- [63], alţii, însă, au observat că rădăcinile plantelor crescute pe soluri sărături oase conţin mai multă glicirizină [60], deşi sărurile cu ioni Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^+ şi K^+ inhibă germinarea seminţelor şi dezvoltarea plantelor, atît *in vitro* cît şi *in vivo* [64]. S-a mai constatat apoi că plantele crescute pe terenuri inundabile au un conţinut mai mic în glicirizină [15].

Acumularea glicirizinei este influenţată de diverşi factori climatici, în special de temperatură. Urmărindu-se conţinutul rădăcinilor în glicirizină în timpul iernii (perioadă de minimă activitate a plantei), s-a constatat că în regiunile unde temperatura anuală a prezentat variaţii minore, conţinutul a rămas constant şi mai ridicat decît cel al plantelor din regiuni cu temperaturi hibernale joase [12].

Iradierea seminţelor cu raze X (100 şi 500 R) a determinat o îmbunătăţire a germinaţiei şi o creştere a conţinutului de substanţă uscată cu 33—100% şi de glicirizină cu 5—9% în rădăcinile din primul an de vegetaţie [65].

Bibliografie

1. F. AUSTER şi J. SCHÄFER, „Arzneipflanzen", Lieferung 22, G. Thieme, Leipzig, 1960.
2. V. CUCU şi E. NICHIFORESCU, *Farmacia*, **4**, 392 (1956).
3. M. IKRAM şi A. ZIRVI, *Herba Polon.*, **20**, 312 (1976); **22**, 312 (1976).
4. M. POINTET-GUILLOT, Thèse, Fac. Pharm., Paris, 1958.
5. G. SAG, *Rev. Int. Bot. Appl. Agr. Trop.*, **361/362**, 570 (1952).
6. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, **8**, 189 (1965).
7. O. T. BAYTOP, *Mater Vegetables*, **1**, 369 (1954).
8. A. TSCHIRCH şi H. CEDEBERG, *Arch. Pharm.*, **245**, 97 (1907).
9. ROBIQUET, *Ann. Chim.*, **72**, 143 (1809).
10. G. TÖLGYESI, *Herba Hung.*, **4**, *2*, 181 (1965).
11. R. ROUSSIN, *J. Pharm. Chim.*, **22**, 6 (1875); *Arch. Pharm.*, **208**, 156 (1876).
12. M. SERRANO, Tesis, Fac. Farm., Madrid, 1964.
13. P. GELBAKHIANI et al., *Trudî Tbilissk. Med. Inst.*, **10**, *2*, 39 (1957).
14. I. HAJKOVA şi V. BRAZDOVA, *Farm. Obzor. (Cesk.)*, **32**, 105 (1963).
15. B. B. KERBABAEV şi A. I. GLADYSHEV, *Zsvest. Akad. Nauk. Turkm. SSR, Ser. Biol. Nauk.*, **4**, 28 (1972).
16. L. RUZICKA et al., *Helv. Chim. Acta*, **19**, 1402 (1936); **20**, 804, 1271 (1937); **26**, 265, 2278 (1943).
17. J. M. BEATON şi F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3126; **1956**, 2417.
18. C. A. MARSH şi G. A. LEVVY, *Biochem. J.*, **63**, 9 (1956).
19. G. RUSSO, *Fitoterapia*, **38**, 98 (1967); *Corsi Semin. Chim.*, **11**, 20 (1968!.
20. L. CANONICA et al., *Gazz. Chim. Ital.*, **96**, 772, 832, 843 (1966); **97**, 769, 1347, 1359 (1967); **98**, 712 (1968).
21. M. H. A. ELGAMAL şi B. A. H. EL-TAWIL, *Naturwiss.*, **62**, 183 (1975); *Planta Med.*, **27**, 159 (1975).
22. M. H. A. ELGAMAL et al., *Tetrahedron*, **21**, 2109 (1965); *J. Pharm. Sci.*, **62**, 1557 (1973).
23. M. H. A. ELGAMAL şi M. B. E. FAYEZ, a. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **58**, 75 (1968); b. *Indian J. Chem.*, **10**, 128 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

GYPSOPHILA PANICULATA L.

Gypsophila paniculata L. *(Caryophyllaceae),* originară din Europa orientală, este o plantă ierboasă, perenă. Se utilizează rădăcina, precum și cea de la alte specii ale genului, cum sînt *G. arrostii* Guss. din sudul Italiei, Sicilia, Asia Mică sau *G. struthium* L. din Spania; în cultură se găsește mai ales *G. paniculata* [1].

Rădăcinile plantei, foarte bogate în saponine, formează drogul *Radix Saponariae albae* (ciuin alb), denumit astfel pentru a-l deosebi de rădăcinile speciei *Saponaria officinalis* L., care formează drogul *Radix Saponariae rubrae* (ciuin roșu). Mult timp cele două droguri au fost confundate și substituite între ele. Unele farmacopei, cum este Farmacopeea română, le cuprinde pe amîndouă sub o singură denumire *Saponariae Radix*. Rădăcina de *G. paniculata* mai este cunoscută și sub numele de „rădăcină de Levant" [1, 2].

În medicină drogul are utilizare restrînsă, ca expectorant, el servind mai ales la extragerea saponinelor, care găsesc întrebuințare largă ca spumant, în industria alimentară, textilă, la confecționarea unor stingătoare de foc, în industria pieilor, blănurilor, cosmetică etc.

Specia se cultivă și ca plantă ornamentală, avînd florile mici albe, grupate într-un dihaziu paniculat amplu, foarte decorative, cunoscute la noi și sub numele de floarea miresii.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Rădăcinile

Substanțe anorganice. Caracteristic pentru rădăcini este conținutul mic de cenușă, numai 0,07% [3].

Compuși organici. Rădăcinile sînt foarte bogate în saponine, dar valorile citate în literatură variază în limite largi: 6,5—20% [1, 4]. Conținutul în saponine, respectiv indicele hemolitic, crește pînă la începutul înfloririi, scade în timpul înfloririi, pentru a crește din nou spre sfîrșitul vegetației. De aceea se recomandă recoltarea rădăcinii toamna, după maturarea semințelor [2]. Există indicații că rădăcinile subțiri sînt mai bogate în saponine decît cele mai groase [5].

Totalul de saponine, care este cunoscut sub numele de saponalbină sau gipsofilasaponină [6, 7], a fost extras și studiat încă la începutul secolului trecut [7—11]. Din acest total s-a izolat o saponină denumită gipsozida A, cu agliconul gipsogenină, de care sînt legate două lanțuri glucidice ramificate, unul la gruparea OH, format din patru glucide

Scanned with OKEN Scanner

(acid glucoronic, glucoză, arabinoză și galactoză), celălalt, la gruparea carboxilică, format din cinci glucide (ramnoză, fucoză și trei molecule xiloză) [6, 12]. Gipsozida A a fost izolată și din rădăcina altor specii de *Gypsophila* utilizate la extragerea saponinei, cum sînt *G. pacifica* Kom., *G. struthium* M.B. și *G. elegans* [6, 12, 13—15].

Herba. Florile conțin numai o cantitate mică de saponine. În herba conținutul maxim se situează primăvara, iar cel minim vara [4]. Frunzele și florile conțin 7 flavonozide, care au fost identificate ca vitexină, saponaretină, orientină, homoorientină, izosaponarină, adonivernitol și o flavonozidă nouă denumită katchimozidă [16, 17]. Predomină glicozidele apigeninei [17]. Conținutul maxim în flavonozide se situează în lunile mai și septembrie, cel minim vara [4, 18]. S-au mai identificat în frunze acizii cafeic, 4-cafeilchinic, clorogenic, neoclorogenic și derivați ai acidului *p*-hidroxicinamic [17].

S-au făcut studii asupra conținutului în ulei gras și în proteine al semințelor [19].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Unele măsuri agrotehnice pot influența acumularea principiilor active în plantă; păstrarea butașilor timp de un an în paturi reci, urmată de plantarea orizontală în cîmp, toamna, a dus la un spor de producție și la creșterea conținutului de saponine (exprimat prin indicele hemolitic) [2].

Tratarea semințelor cu regulatori de creștere ca acid giberelic, tiamină, acid nicotinic și acid α-naftilacetic stimulează, de asemenea, acumularea saponinelor în rădăcini. S-a constatat o scădere în greutate a plantelor și în cele mai multe cazuri și a rădăcinilor, în schimb o mărire a conținutului celor din urmă în saponine. Efectul cel mai semnificativ s-a obținut cu acid giberelic, urmat de tiamină; s-a observat totodată că regulatorii de creștere determină o scădere a conținutului frunzelor în clorofila a și b, cît și în carotenoide [20].

Insecticidul Primetrin este foarte toxic pentru frunze [21].

Bibliografie

1. F. AUSTER și J. SCHÄFER, „Arzneipflanzen", Lieferung 12, G. Thieme, Leipzig, 1957.
2. J. JANKULOW, *Wiss. Z. Karl-Marx Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **12**, 421 (1963).
3. L. KOFLER și O. DAFERT, *Ber. Pharm. Ges.*, **33**, 215 (1923).
4. J. KOLODZIEJSKI și L. STECKA, *Farm. Polska*, **21**, 751 (1965).
5. B. BORKOWSKI și I. BEER, *Acta Polon. Pharm.*, **13**, 345, 352 (1956).
6. K. HILLER et al., *Pharmazie*, **21**, 713 (1966).
7. P. BOITEAU, B. PASICH și A. R. RATSIMANANGA, „Les Triterpenoides", Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 263.
8. L. ROSENTHALER și K. T. STRÖM, *Arch. Pharm.*, **243**, 496 (1905); 250, 290 (1912).
9. P. KARRER et al., *Helv. Chim. Acta*, **7**, 781 (1924).

Scanned with OKEN Scanner

HUMULUS LUPULUS L.

Dintre mai multe specii de *Humulus (Canabinaceae)* este importantă ca plantă de cultură specia *Humulus lupulus* L., hameiul european, numit de obicei hamei. Specia creşte şi spontan în zonele temperate ale Europei, Asiei şi Americii. Cunoscut încă din antichitate de către greci şi romani, hameiul a început să fie cultivat în Europa de vest şi apoi în cea centrală în secolul al VII-lea, iar în ţara noastră pe la sfîrşitul secolului al XIX-lea.

Se cunosc numeroase soiuri de hamei european care se pot clasifica după culoarea lăstarilor tineri în trei grupe: cu lăstarii roşii, verzi şi violeţi; în cadrul acestor grupe există soiuri cu lăstari de culori intermediare. În ţara noastră se găsesc în cultură soiuri din toate cele trei grupe [1].

Utilizare găsesc în primul rînd inflorescenţele femele în fenofaza de conuri mature. În procesul de fabricare a berii conurile servesc ca adaos aromatizant, conservant şi colorant. În timpul din urmă se folosesc frecvent în industria berii preparate din conuri, cum sînt pulberi fine, granule şi extracte [52].

În practica farmaceutică conurile, cunoscute ca drog sub denumirea de *Strobuli Lupuli,* sînt utilizate pentru acţiunea lor tonică, stomahică, sedativă şi aromatizantă.

Conurile şi alte organe ale hameiului sau extracte din acestea, găsesc utilizare şi în industria alimentară, precum şi ca adaosuri în furajarea animalelor [33, 110].

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Conurile

Substanţe anorganice. Conurile proaspete au un conţinut ridicat de apă, între 60—80%. După uscare la umbră sau în uscătorii speciale la temperatură moderată, umiditatea conurilor comerciale este de 9—14%, cea optimă fiind de 10—12%.

Cantitatea de cenuşă din conurile comerciale variază în funcţie de soi şi de condiţiile ecologice de cultivare a plantei, între 6 şi 12%. Compoziţia cenuşei, care variază de asemenea în limite largi, este arătată în tabelul 1 [110].

Pentru elementele N, P, K, Mg şi Ca s-au stabilit variaţii în funcţie de fenofază, după cum este ilustrat în exemplul dat în tabelul 2, care se referă la soiul de hamei Brewers gold, cultivat pe terenuri expe-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Compoziţia cenuşei din conuri

K	12—44%	$P_2O_5^{3-}$	10—21%
Ca	13—24%	SO_5	3,0—5,5%
Mg	4,5—7%	SiO_2	11—25%

rimentale din jurul oraşului Cluj-Napoca în condiţiile pedoclimatice specifice Clujului [32].

Tabelul 2

Variaţia conţinutului de N, P, K, Mg, Ca în decursul dezvoltării conurilor (soiul Brewers Gold, anul II de vegetaţie), g% p.u.

	N	P	K	Mg	Ca
Inflorescenţe tinere	0,23	0,03	0,14	0,02	0,03
Conuri tinere	4,52	0,25	1,85	0,20	0,82
Conuri mature	3,97	0,83	4,05	0,73	0,94

La alte soiuri de hamei situaţia este asemănătoare [32].

Compuşi organici. Principalele clase de compuşi organici din conuri care interesează din punct de vedere tehnologic şi farmaceutic sînt răşinile (care includ substanţele amare), uleiul eteric şi taninurile. Exceptînd taninurile, marea majoritate a acestor compuşi se găsesc în glandele oleifere, care au aspectul unor cupe; detaşate acestea constituie un material făinos de culoare galben-aurie, numit lupulină.

Răşinile din conuri se pot diferenţia după proprietăţile lor fizico-chimice şi compoziţie în mai multe grupe, a căror cantitate şi componenţi diferă de la conurile proaspete la cele uscate. Convenţional, răşinile au fost clasificate în trei grupe: răşini moi, răşini tari sau gama răşini şi delta răşini.

În conurile proaspete predomină răşinile moi, care sînt însoţite de cantităţi mici de răşini gama. Răşinile moi se pot diferenţia în α- şi β-răşini, ambele cu aspect amorf, puţin solubile în apă rece, solubile la fierbere cu formarea de soluţii coloidale, solubile de asemenea în eter, eter de petrol şi alcool etilic. Răşinile α sînt mai consistente decît β-răşinile; spre deosebire de β-răşini, α-răşinile precipită din soluţie alcoolică cu acetat de plumb.

Principalii componenţi ai α- şi β-răşinilor moi sînt o clasă de hidroxi-cetone ciclohexa-dienice, cristalizabile, cu caracter acid, cunoscute în practică sub denumirea de substanţe amare sau — impropriu — acizi amari, care pot fi consideraţi ca derivînd de la floroglucină; ei suferă relativ uşor o transformare în izomeri ciclopenta-enici.

Acizii amari se pot diferenţia în α- şi β-acizi amari. Ei au rol multiplu în procesul de fabricare a berii, constituind principalii compuşi care conferă berii gust amărui, sînt alături de alţi compuşi răspunzători pentru formarea spumei şi au alături de taninuri acţiune conservantă. Soluţiile apoase ale α-acizilor sînt mai acide decît cele ale β-acizilor

Scanned with OKEN Scanner

și au gust mai amar; α-acizii manifestă proprietăți antiseptice și conservante mai pronunțate decît acizii β, fiind în consecință, din punct de vedere practic, mai valoroși decît cei din urmă [2—7, 33].

Se cunosc o serie de acizi amari, dintre care principalii reprezentanți ai α-acizilor sînt humulona, cohumulona și ad-humulona, iar a β-acizilor lupulona, co-lupulona și ad-lupulona (vol. II, p. 1633, 1654), care se găsesc în conurile proaspete în raportul procentual arătat în tabelul 3 [8a].

Tabelul 3

Raportul procentual al α- și β-acizilor amari în conurile proaspete

Acizi amari α	% din total	Acizi amari β	% din total
Humulonă	51	Co-lupulonă	61
Co-humulonă	37	Lupulonă	30
Ad-humulonă	12	Ad-lupulonă	9

Acizii amari arătați în tabelul 3 sînt însoțiți în conurile proaspete de cantități mici de compuși înrudiți. Prin metode speciale de separare și dozare [22, 78] au mai fost izolați compuși numiți pre- și post-humulone, pre- și post-lupulone [9], desoxi-humulone, ca 4-desoxi-humulonă, -cohumulonă și -adhumulonă [74] și compuși constituind precursori și metaboliți ai acizilor amari [30]. Humulinona menționată ca însoțitoare a humulonelor în conuri [71], s-a dovedit a fi o hidroxicetonă ciclopentaenică care se formează în decursul operațiunilor de izolare a humulonelor [72, 73, 108].

În contact cu aerul humulonele și lupulonele au tendință de rezinificare, proces care are loc în măsură mică chiar în conurile proaspete, dar este mai avansat în conurile recoltate și păstrate timp mai îndelungat la aer. Ca urmare a acestui proces o parte din rășinile moi se transformă în rășini greu pînă la insolubile în apă fierbinte, numite rășini dure, tari sau gama rășini, care, au în comparație cu rășinile moi, valoare mult scăzută în procesul de fabricare a berii. Compoziția rășinilor gama este complexă [47]. Printre componenții principali se numără xantohumolul, un produs de transformare și condensare a humulonei, de tip polifenolic, de culoare galbenă, care este însoțit de izoxantohumol (humulol) și de alți compuși analogi, numiți global xantohumuloli [13, 69, 70].

Transformarea rășinilor moi în rășini gama este neînsemnată dacă păstrarea conurilor se face la temperaturi joase, sub 0°C. Pentru conservarea (cît mai bine posibil) a calității conurilor, s-a indicat ca temperatură de uscare 60°C [53].

Rășinile delta, numite și hulupone, formează o fracțiune mică din totalul rășinilor, care iau naștere în decursul operațiunilor de uscare și de analizare a conurilor, probabil în urma unui proces de transformare a humulonelor și lupulonelor [48]. Sînt solubile în apă și manifestă proprietăți bacteriostatice. Din amestecul complex de compuși înrudiți, înglobați în rășinile delta, s-au putut izola hulupona, o hidroxi-cetonă

Scanned with OKEN Scanner

ciclopenta-enică, de culoare galbenă şi derivaţi ai acesteia co-hulupona, ad-hulupona, acizii hulupinic şi hidroxi-humulinic [71]. S-a afirmat că acidul hulupinic s-ar găsi în cantitate foarte mică (0,002—0,042%) şi în conurile proaspete [47].

Conţinutul conurilor în diferitele grupe de răşini şi în acizi amari variază cu soiul hameiului. Dintr-un număr de 15 soiuri cultivate în anii 1974—1978 pe terenurile experimentale din jurul oraşului Cluj-Napoca, soiurile Record, Brewers gold, Northern brewer şi Hüller bitterer s-au caracterizat prin productivitate bună [56] şi conţinut ridicat în răşini alfa şi ulei eteric al conurilor, după cum este arătat în tabelul 4 [96a].

Tabelul 4

Conţinutul % p.u., în răşini şi ulei eteric al conurilor unor soiuri de hamei. Valori medii 1974—1978

Soiul de hamei	Răşini				Valoarea amară WK	Ulei eteric
	totale	alfa	beta	gama		
Recod	25,09	11,13	11,02	2,59	12,37	0,90
Brewers gold	22,26	9,28	11,54	0,85	8,25	0,71
Northern brewer	21,33	10,30	10,02	1,33	11,41	0,73
Hüller bitterer	18,71	7,02	11,08	0,85	8,25	0,71

În alte condiţii pedoclimatice au fost obţinute de ex. clone ameliorate de Hüller bitterer, ale căror conuri au prezentat un conţinut de 13,1% acizi amari alfa [80c].

În vederea cunoaşterii timpului optim de recoltare a conurilor ajunse la maturitate, au fost efectuate numeroase cercetări asupra dinamicii acumulării răşinilor respectiv a acizilor amari, în primul rînd a acizilor alfa. Formarea acizilor amari începe în prima fază de dezvoltare a conurilor, dar dinamica acumulării lor ulterioare depinde mult de soi şi de factori externi [46]. La majoritatea soiurilor cercetate s-a constatat o sporire mai mult sau mai puţin rapidă a răşinilor totale în cele 2—3 săptămîni premergătoare maturităţii depline a conurilor. La maturitatea deplină conţinutul conurilor în α-acizi amari atinge un maxim care se păstrează fără a suferi modificări semnificative timp de 2—4 săptămîni, cînd se poate efectua recoltarea [8a, 16, 59—61, 80d, 92].

Există numeroase indicaţii că β-acizii amari se formează în conuri înaintea α-acizilor [62—64, 87]. Interesează din punct de vedere practic şi sinteze în seria acizilor amari, care au arătat că prelungirea catenei laterale acil şi alchil determină o descreştere semnificativă a gustului amar [86].

Conţinutul conurilor în ulei eteric şi componenţa acestuia variază mult în funcţie de soi, zonă de cultivare şi condiţii climatice anuale. Uleiul eteric se prezintă ca un lichid slab vîscos, de culoare galben deschisă, cu miros puternic aromat şi gust amărui; el este localizat mai ales în glandele oleifere, unde protejează răşinile moi, îngreunînd transformarea lor în răşini dure.

Scanned with OKEN Scanner

În conurile uscate s-a găsit un conținut de ulei eteric variind între 0,4 și 2,5% [2, 42, 96a, 110]. Numărul componenților care alcătuiesc uleiul eteric este foarte mare, după cum au arătat îndeosebi analizele gaz-cromatografice [42, 110, 118]. Principalii compuși sînt hidrocarburi terpenice, însoțiți de compuși oxigenați de diferite tipuri. În uleiul eteric din conurile uscate ale soiului românesc sighișorean s-au găsit 83,9% hidrocarburi monoterpenice, principalul reprezentant fiind cu 79,9% mircenul, însoțit de α- și β-pinen și limonen, 7,8% hidrocarburi sesquiterpenice, formate din α- și β-humulen și 1,5% alcooli monoterpenici, ca linalool, geraniol și borneol, precum și oxidul monoterpenic 1,8-cineol în cantitate de 2,2% [42]. În uleiul eteric din conurile uscate a trei soiuri de hamei cultivate în R. F. Germania conținutul în hidrocarburi mono- și sesquiterpenice a fost de 77,5—79,2%, principalii reprezentanți găsiți fiind mircen, humulen, β-cariofilen și posthumulen 1 și 2, iar conținutul în compuși oxigenați a fost de 20,8—22,5%, printre care, în cantități variind între 0,2—1,0%, linalool, 2-metil-butilizobutirat, metil-n-octilacetonă, undecanon-2, metil-4-enoat și metil-4,8-dienoat [110, 112].

În uleiul eteric din conuri de diferite alte proveniențe au fost identificați: β-farnesen [15], geraniol, limonen, α- și β-pinen, *p*-cimen, 2,3,4-tritiapentan [77], 2,3,5-tritiahexan [115], alloaromadendren [118], germacratrienă (4,10-dimetil-7-izopropiliden-ciclodeca-4,10-dienă) [27], o serie de eteri biciclici [14], diferiți alți alcooli, eteri, cetone, acizi organici, esteri [2, 10, 12, 13, 15].

Compoziția uleiului eteric din conuri, îndeosebi reprezentarea cantitativă a diferiților componenți, este caracteristică pentru diferitele soiuri de hamei; în consecință analiza chimică a uleiului eteric din conuri permite identificarea soiului de la care provin conurile [80c].

În decursul dezvoltării plantei se formează mai întîi rășinile și abia după aceea uleiul eteric [37, 46]. Cantitatea maximă de ulei eteric se găsește în conuri cîteva zile după atingerea maturității lor [16]. În decursul dezvoltării conurilor s-au înregistrat în cazul soiului Brewers gold, cultivat în anul 1976 la Hüll (R.F. Germania), un spor de la 0,23% p.u. (18. VIII) la 1,31% s.u. (15. IX); în conurile altor soiuri sporurile au fost similare [80d]. În timpul maturizării conurilor survin și modificări în reprezentarea cantitativă a componenților uleiului eteric [45]; sporește îndeosebi cantitatea de mircen [80d]. Crescute în condiții similare conurile sterile produc de două ori mai mult ulei eteric și cu 20% mai mulți acizi alfa decît cele cu semințe [60].

Uleiul eteric conferă berii aromă și contribuie alături de rășini la gustul berii. În aprecierea valorii comerciale a conurilor aroma lor constituie un criteriu important: principalii componenți ai uleiului eteric care determină aroma sînt mircen, β-cariofilen, farnesen, humulen și posthumulene [80d, 91]. Păstrarea aromei și în general a calității conurilor recoltate, necesită măsuri speciale de conservare [92]. Uleiul eteric este împreună cu humulonele și lupulonele răspunzător pentru acțiunea farmacologică a conurilor. S-a observat că uleiul eteric manifestă și proprietăți bacteriostatice [76].

Conurile uscate conțin 4—8% compuși polifenolici și taninuri. În lupulină cantitatea acestora este mică (0,35%). Cu ajutorul cromato-

Scanned with OKEN Scanner

grafiei cu gaze au fost identificați în conurile mature 70—80 compuși fenolici liberi și sub formă glicozidică și condensată (taninuri). Printre reprezentanții principali se numără: acizii protocatechic, *p*-hidroxicumaric, clorogenic și neoclorogenic, quercetina, rutina, camferolul, catechina, epicatechina, miricetina, o serie de leucoantociani ș.a. [17a, 18—20, 25, 54].

La majoritatea soiurilor de hamei se constată un paralelism între conținutul conurilor în taninuri și cel în rășini α și β. La păstrarea mai îndelungată a conurilor cantitatea de compuși polifenolici scade, Tainurile native sînt de obicei însoțite de cantități mici de flobafene, a căror cantitate sporește la păstrarea conurilor în contact cu aerul [44].

Compușii polifenolici contribuie la conservabilitatea berii, fiind considerați din punct de vedere tehnologic ca componenți valoroși ai conurilor; le revine de asemenea un rol în limpezirea berii, datorită proprietății lor de a precipita unele proteine, cît și în formarea aromei și culorii berii [35].

Compușii azotați din conuri cuprind în primul rînd aminoacizi. În conurile comerciale (uscate) au fost identificați prin cromatografie pe hîrtie cam 20 aminoacizi și derivați ca betaină, colină, asparagină, glutamină, histamină [17b, 21, 23]. În conurile proaspete au fost găsiți unii aminoacizi care nu au putut fi identificați în conurile uscate și anume: β-alanină, acid α-aminoadipic, acid γ-metilenglutamic și γ-metilenglutamină [24]. Unii aminoacizi sînt precursori ai catenei laterale acil din substanțele amare [30].

Alți compuși cu azot întîlniți în conuri în cantități mici sînt: albumoze, peptone, unele enzime, riboflavină [34] și nucleozidul liber *cis*-zeatin-ribozid [107a]. Asupra existenței în conuri a unui alcaloid, numit hopeină, lipsesc date mai precise.

Conurile conțin cantități mici de lipide, care cuprind trigliceride, steride și ceruri. Prin saponificarea acestor lipide se eliberează numeroși acizi inferiori și superiori, de la acid formic, acetic, propionic pînă la octadecanoic, oleic, linoleic ș.a. [36]. Cerurile conțin aprox. 8% n-alcani, de la C_{12} pînă la C_{33}, în cantitate mai mare nonacosan (52% din totalul alcanilor), hentriacontan (22%), triacontan (13%), heptacosan (3,1%) cît și cantități mici de izoalcani C_{13} pînă la C_{33} (1,28%) și diizoalcani C_{18}, C_{19} și C_{23} (0,02%) [38].

În conurile uscate se găsesc 1,5—2% mono- și oligoglucide, 12—16% celuloză, 1—2% materii pectice și cantități mici de hemiceluloze și gume. Determinări cromatografice cantitative au arătat următorul conținut în diferite mono- și oligo-glucide: fructoză 0,51%, glucoză 0,41% zaharoză 0,22% rafinoză 0,09%, stahioză 0,06% și o glucidă neidentificată 0,06% [39]. Atunci cînd conurile încep să se formeze, principalele glucide simple sînt glucoza și zaharoza [87a]. A fost găsit în conuri quebrachitol în cantitate de 0,035% [40].

Alți compuși organici prezenți în cantități mici sînt: acizii oxalic, malic, citric, cît și pigmenți carotenoidici și clorofile; dintre carotenoide predomină β-caroten (0,27—0,712 mg/100 g p.u.), însoțit de luteină și violaxantină [41].

Repartizarea elementelor N, P, K, Mg și Ca în *rădăcini, coarde* și *frunze* la mai multe soiuri de hamei a fost urmărită în fenofazele

inflorescență, formarea conurilor și maturitatea tehnică, constatîndu-se că în decursul celor trei fenofaze are loc o intensă migrare a acestor elemente din rădăcini spre coarde și frunze [32]. Experiențe cu ^{32}P au demonstrat că în faza de lăstărire fosforul se acumulează în organele tinere ale plantei, cum sînt vîrful tulpinii și frunzele în curs de dezvoltare [11a]. Frunzele tinere sînt de asemenea mai bogate în N și K, dar mai sărace în Ca decît cele mai bătrîne; în perioada fructificării aceste deosebiri tind să dispară [55]. În epoca recoltării conurilor raportul $N : P_2O_5 : K_2O : CaO : MgO$ a fost găsit a fi 1 : 0,3 : 1 : 0,8 : 0,2 în organele aeriene și 1 : 0,4 : 0,8 : 0,6 : 0,1 în cele subterane [84].

Rădăcinile. Glucida principală în rădăcini este în timpul iernii și primăverii zaharoza, iar în epoca dezvoltării conurilor amidonul; cantitatea totală de glucide sporește în rădăcini la începutul primăverii, scade apoi pentru a atinge un minim în iunie-iulie și crește în lunile următoare din nou [84].

Frunzele. Cele proaspete mature conțin 70—75% apă. În limbul frunzelor uscate au fost găsite 3%, în pețioli 0,5% taninuri [110]. Au fost identificate în frunze aminoacizi liberi [116], flavonoidele camferol, leucocianidină și leucodelfinidină, precum și vitamină C [43, 49] și quebrachitol [40]. S-au găsit în frunze citokinine care stimulează biosinteza proteinelor, ceea ce duce la o diminuare a aminoacizilor liberi din frunze și prin aceasta la mărirea rezistenței lor la atacul afidelor (de ex. *Phorodon humuli* Schrank) [90]. În frunzele tinere a fost găsit acid clorogenic în cantitate de 1,7—2,1, în cele bătrîne 1,8—2,8 mg/g p.u. [80b și d].

În coardele aflate în diferite fenofaze au fost identificați aminoacizi liberi [117], N^6-(3-metilbut-2-enil)-adenozină, zeatină, zeatinribozid, giberelină A_{19} și acid ascorbic [107b].

Florile. Cele premergătoare fenofazei de formare a conurilor, conțin cantități mici de aminoacizi liberi [117], α- și β-acizi amari [80c], poliglucide și flavonoide ca cele întîlnite în frunze [49, 51] și au fost detectați compuși estrogeni [50].

Semințele. Cele ale conurilor fecundate și fructificate (care nu apar la hameiul cultivat. dar care se găsesc acolo unde conviețuiesc plantele femele și mascule) sînt bogate în proteine și gliceride, care formează cam 32% p.u.; principalul acid gras din gliceride este acidul linoleic, urmat de acizii linolenic, oleic, hexadecanoic și octadecanoic; sînt prezenți în semințe și cantități mici de antociani [37].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Compoziția chimică a conurilor este influențată de factori ecologici și fitotehnici.

Clima umedă și răcoroasă în timpul formării conurilor favorizează acumularea substanțelor amare [8b, 32], dar temperaturi joase în epoca de maturizare influențează negativ conținutul lor în α- și β-acizi amari [79]. Biosinteza α-acizilor este stimulată de lumină solară și artificială [65—67, 75]. S-a găsit că temperatura optimă pentru

Scanned with OKEN Scanner

formarea α-acizilor în perioada de la constituirea conurilor pînă la recoltare este de 16—17°C; la temperaturi sub cea optimă calitatea conurilor scade mai repede decît la temperaturi mai ridicate [75]. Între perioada de pornire a vegetaţiei, determinată în primul rînd de condiţiile climatice, şi compoziţia chimică a conurilor nu pare să existe o corelaţie semnificativă.

Conţinutul conurilor în ulei eteric este numai puţin influenţat de climă şi sol, acesta fiind mai mult o caracteristică de soi [16].

Aplicarea îngrăşămintelor cu N, P şi K este în primul rînd importantă pentru dezvoltarea plantei şi producţia de conuri, compoziţia chimică a conurilor fiind mai puţin influenţată [29, 89]. Totuşi administrarea simultană de doze adecvate de N, P şi K poate cauza un spor limitat de substanţe amare în conuri [31, 95]. Pentru condiţii obişnuite de sol, climă şi metode de cultură, necesitatea de îngrăşăminte cu N, P şi K a fost găsită a fi de 225 N, 225 P_2O_5 şi 270 K_2O kg/ha [99]. S-a constatat că administrarea de doze mari de N determină o scădere a cantităţii de răşini moi totale şi de ulei eteric în conuri [80a], iar doze mari de K duc la sporirea β-acizilor [58, 98]. În cîmpuri de experienţe cu soiul Norther brewer, administrarea de uree nu a ridicat randamentul şi calitatea conurilor [85]. Important pentru obţinerea unor conuri de calitate bună pare să fie existenţa în sol a unui raport MgO : CaO situat între 1,4—1,7 [29]. Producţii sporite de conuri şi conţinut mărit de substanţe amare s-au înregistrat la fertilizarea cu microelemente [83, 101], şi, după unii autori, la fertilizare foliară [11b, 82], care după alţii însă nu duce la sporuri semnificative [109, 111].

S-a constatat existenţa unei relaţii între conţinutul solului în N, P şi K şi cantitatea acestor elemente din frunze [94], ceea ce permite aprecierea eficienţei îngrăşămintelor cu N, P şi K pe bază de analize chimice foliare [81].

Spaţiul de nutriţie al plantei influenţează numai puţin conţinutul conurilor în acizi alfa [32, 93]. Irigarea culturilor a dus la o sporire a randamentului în conuri la ha, dar fără afectarea conţinutului lor în acizi alfa [105].

Există pînă în prezent numai puţine informaţii cu privire la modificări survenite în compoziţia chimică a conurilor în urma aplicării de ierbicide. Preparatul Trakaphon experimentat în decurs de trei ani nu a influenţat semnificativ producţia şi compoziţia chimică a conurilor. În cazul Atrazinului s-a constatat o tendinţă de scădere a acizilor amari [33]. Numai cercetări de durată mai lungă vor putea furniza informaţii mai exacte asupra relaţiei dintre ierbicide şi stimulatori de creştere şi calitatea conurilor.

Cîrnirea coardelor şi ciupitul lăstarilor laterali interesează mai mult producţia de conuri, avînd puţină influenţă asupra compoziţiei lor chimice [32, 33, 114]. Se semnalează totuşi că tăierile executate primăvara tîrziu sau toamna diminuează calitatea conurilor; rezultatele cele mai bune cu privire la calitate s-au obţinut, în condiţiile pedoclimatice din Cehoslovacia, în cazul tăierilor executate în prima jumătate a lunii aprilie [26].

Recoltarea conurilor are drept urmare o întinerire biochimică a celorlalte organe aeriene ale plantei, care dăinuieşte cîteva săptămîni,

Scanned with OKEN Scanner

fiind urmată de o îmbătrînire biochimică. În decursul îmbătrînirii are loc migrarea unor compuși și elemente din organele aeriene spre rădăcini; intensitatea acestei migrări descrește în următoarea ordine: monoglucide, alți compuși organici, K, P [28]. Aceste constatări sînt de importanță practică în stabilirea perioadei optime de detașare și eliminare a părților aeriene post-recoltă.

Cercetări asupra efectului pe care îl are polenizarea asupra randamentului și conținutului în rășină al conurilor nu au dus încă la rezultate concludente [68].

Conurile atacate de agenți patogeni, ca *Peronoplasmopara, Botrytis cinerea, Fusarium* spp., sînt mai sărace în acizi alfa și rășini decît cele sănătoase. În plantele suferind de boala numită „încrețierea hameiului" (hop crinkl desease) s-au constatat numeroase tulburări metabolice, care se manifestă printr-o activitate mărită a diferitelor oxidaze, sporirea cantității glucidelor reducătoare, protidelor solubile, diminuarea clorofilelor ș.a. [102]. La plantele atacate de virusul mozaicul hameiului s-a observat o scădere a acizilor alfa din conuri mergînd pînă la 27% [104b].

Fungicidele cu Cu au un efect negativ asupra valorii amare a conurilor. În cazul aplicării altor fungicide, ca Faltan, Perozin, Dithan — Combi, s-a observat cîteodată o sporire a acizilor alfa din conuri, de obicei însă numai efecte nesemnificative [97].

În urma tratamentului cu fungicide cuprice a fost găsit în conuri un conținut în cupru de 47 mg/kg și în bere 0,345 mg/l [100], dar se afirmă că în general substanțele folosite în protejarea plantei contra dăunătorilor nu ajung în bere [80d].

Ameliorarea. În vederea ameliorării hameiului privind productivitatea, calitatea conurilor și rezistența față de dăunători, s-a făcut uz încă mai de mult de metoda empirică de selecționare a butucilor pentru butași, mai apoi de metoda selecției clonale și mai recent de hibridarea sexuată și de poliploidie. În urma aplicării metodei clonale s-au extins în cultură soiuri și populații cu caracteristici biochimice superioare, cum sînt de exemplu cele înscrise în tabelul 3 și altele [88].

Selecții clonale și hibridări sexuate efectuate în anii 1974—1978 la plantația de hamei a Institutului agronomic „Dr. P. Groza" din Cluj-Napoca au dus la obținerea de clone și de hibrizi cu productivitate ridicată și calitate bună și foarte bună a conurilor; a fost obținut de exemplu din combinația soiului Sunshine × Populație de Cluj, un hibrid cu conuri avînd 27,43% rășini totale, 25,48% rășini moi, 12,08% acizi alfa și 13,58% valoare amară, valori care depășesc semnificativ cele ale genitorilor; multe dintre clonele și hibrizii creați formează un material biologic prețios pentru lucrări viitoare de ameliorare [57, 96b, 113].

Metoda poliploidiei pentru crearea de noi soiuri valoroase se găsește încă în faza de experimentare [89, 96b, 103].

Îmbunătățiri ale calității conurilor s-au realizat și prin îndepărtarea din culturi a plantelor genetic inferioare și a celor atacate de virusuri (selecție negativă) [104a].

Scanned with OKEN Scanner

Prin încrucişări de genotipuri avînd conţinut diferit în α-acizi amari s-au obţinut genotipuri lipsite de α-acizi (genotip de hamei α-zero), care se pretează la studierea transmiterii prin moştenire a acizilor amari β [91].

Bibliografie

1. AL. SALONTAI şi L. MUNTEAN, *Probl. Agric.*, **6**, 34 (1973).
2. R. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 956; *Chem. Rev.*, **67**, 19 (1967).
3. F. GOVAERT şi M. VERZELE, „Congr. Intern. Inds. Ferment.", 1947, p. 279, 297.
4. G. A. HOWARD şi J. R. A. POLLOCK, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1902, 1906.
5. F. L. RIGBY şi J. L. BETHUME, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6118 (1952).
6. G. A. HOWARD şi A. R. TATCHELL, *Chem. and Ind.*, **1954**, 992; **1955**, 1595.
7. G. A. HOWARD et al., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 174.
8. P. HAUTKE şi D. PETRICEK, a. *Wallerstein Lab. Comm.*, **30**, 135 (1967); *Rost. Vyroba*, **4**, 407 (1968); b. *Chemolarstvi*, **45**, *1*, 8 (1972); *Brauwissenschaft*, **26**, 193 (1973).
9. M. VERZELE, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **67**, 278 (1958).
10. R. G. BUTTERY et al., *J. Chromatog.*, **18**, 399 (1965).
11. T. SUCIU et al., a. „Primul Simp. Cultura Hameiului în România", Inst. Agron. Dr. P. Groza, Cluj-Napoca, 1975, p. 88; b. Al II-lea Simp. Ibid., 1978, p. 71.
12. J. B. ROBERTS, *J. Inst. Brew.*, **68**, 197, 302 (1962); **69**, 343 (1963).
13. F. B. POWER et al., *J. Chem. Soc.*, **103**, 1267 (1913).
14. Y. NAYA şi M. KOTAKE, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 1715, 2459; **1968**, 1645.
15. F. SORM et al., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **14**, 693, 699, 716 (1949); **16**, 639, 650, 653, (1951); *Chem. Listy*, **45**, 308 (1951).
16. R. N. SKINNER et al., *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 1121 (1974).
17. G. HARRIS, a. *J. Inst. Brew.* **62**, 390 (1956); b. **58**, 417 (1952); *Chem. and Ind.*, **1954**, 240.
18. F. E. GAENG şi P. DELIZÉE, *Echo Brass.*, **17**, 1021, 1047 (1961).
19. P. R. BHANDARI, *J. Chromatog.*, **16**, 130 (1964).
20. J. HUBAČEK şi M. TROJNA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 1259 (1964).
21. E. F. MÖLLER şi K. SCHWARZ, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **74**, 1612, 1617 (1941).
22. R. MUSSCHE, *J. Inst. Brew.*, **81**, 12 (1975).
23. R. VOGEL et al., *Brauwissenschaft*, **15**, 242 (1962).
24. G. HARRIS şi A. R. TATCHELL, *J. Inst. Brew.*, **59**, 371 (1953).
25. H. HÜBNER şi W. RIEDL, *Chem. Ber.*, **93**, 312 (1960).
26. V. RYBÁČEK şi P. POLÁČEK, *Rost. Výroba*, **5**, 467 (1968).
27. R. D. HARTLEY şi C. H. FAWCETT, *Phytochemistry*, **8**, 1793 (1969).
28. V. RYBÁČEK şi M. LOUTOKA, *Rost. Výroba*, **4**, 333 (1968).
29. Z. FÜRST şi P. HAUTKE, *Rost. Výroba* **4**, 357 (1968); **5**, 465 (1968); **9—10**, 905 (1968).
30. F. DRAWERT şi J. BEIER, *Phytochemistry*, **13**, 2149 (1974); **15**, 1613, 1689, 1693 (1976); *Chromatography*, **7**, 273 (1974).
31. F. MÉSZÁROS, *Agrar. Egyet. Közlem. Gödöllö*, **1968**, 137.
32. L. MUNTEAN et al., „Primul Simpozion Cultura Hameiului în România". Inst. Agron. Dr. P. Groza, Cluj-Napoca, 1975, p. 77.
33. A. H. BURGESS, „Hops", Lenard Hill, London, 1964.
34. T. K. WALKER, *J. Inst. Brew.*, **52**, 226 (1946).
35. G. A. HOWARD şi R. STEVENS, *J. Inst. Brew.*, **65**, 494 (1959).
36. B. J. KLARKE et al., *J. Inst. Brew.*, **67**, 529 (1961).
37. J. B. ROBERTS şi R. STEVENS, *J. Inst. Brew.*, **68**, 420 (1962); *Chem. and Ind.*, **1963**, 608.
38. V. WOLLRAB et al., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 1670 (1965).
39. I. C. MAC WILLIAM, *J. Inst. Brew.*, **59**, 142, 480 (1953).
40. V. PLOUVIER, *Compt. Rend.*, **251**, 131 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

HYOSCYAMUS NIGER L.

Specia *Hyoscyamus niger* L. *(Solanaceae),* denumită popular măselariță, răspîndită în aproape toată Europa, nordul Africii, Asia centrală și occidentală, s-a introdus și în America de Nord, Asia orientală și chiar în Australia. Plantă ierboasă anuală sau bienală, crește prin locuri ruderale, pe locuri virane, la marginea satelor. Specia prezintă varietăți, cum sînt var. *agrestis* (Kit.) Beck. (var. *annuus* Sims.) anuală și var. *pallidus* (W. et K.) Rchb. cu flori gălbui, fără vinișoare violacee. Se cultivă în mai multe țări din Europa centrală și orientală, mai ales forma bienală, care este mai viguroasă și mai bogată în frunze.

Frunzele recoltate constituie drogul *Folium Hyoscyami,* care se utilizează sub formă de pulbere, extract sau tinctură. Datorită conținutului în alcaloizi tropanici, drogul are acțiune parasimpatolitică, dublată, datorită scopolaminei, de acțiune sedativă centrală. Cu tot conținutul relativ mic de alcaloizi, planta este foarte toxică.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele

Substanțe anorganice. Frunzele sînt foarte bogate în cenușă (18—23%), datorită mai ales conținutului lor mare în oxalat de calciu [1, 2]. Se semnalează prezența litiului [3].

Compuși organici. Frunzele uscate conțin alcaloizi tropanici în cantitate care variază între 0,018—0,27%, mai frecvent 0,05—0,10% [1, 2, 4, 6, 19, 20, 26, 27]. Determinîndu-se alcaloizii într-un număr mare de plante din flora spontană din România, s-au găsit 42% probe cu un conținut sub 0,02%, 47% cu 0,02—0,05% și numai 12% cu peste 0,06% [7].

Pețiolul și nervurile frunzei sînt mai bogate în alcaloizi decît limbul [7, 25, 27, 31]; dacă limbul fără nervura principală conținea mai puțin de 0,005%, nervura conținea 0,15%, mlădițele tinere cu frunze 0,13%, iar mlădițele fără frunze 0,11% [25]. După unii autori, forma bienală este mai bogată în alcaloizi decît cea anuală [30].

Alcaloizii principali sînt (—)-hiosciamina și (—)-scopolamina; raportul între ei variază în decursul ontogenezei [9]. Drogul conține 0,015—0,020% hiosciamină-atropină și 0,012—0,017% scopolamină [5].

Alcaloizii principali sînt însoțiți de N-oxidul hiosciaminei, N-oxidul scopolaminei [8], urme de apoatropină, tropină, scopină, scopolină [9], aposcopolamină, α- și β-beladonină [51] și doi alcaloizi neidentificați [9].

Scanned with OKEN Scanner

În partea aeriană a plantei s-a semnalat prezența schimianinei, alcaloid cu structură furochinolinică [51], iar ca baze volatile în cantitate mai mare tetrametil-1,4-diaminobutan (tetrametilputresceină) [10], colină [1] și bi- și trimetilamină [12].

Prezența unor glico-alcaloizi de tip solanină, nu a fost confirmată [14].

S-au identificat următorii aminoacizi liberi: aspartic, cisteic, γ-aminobutiric, glutamic, arginină, α-alanină, glicină, izoleucină, leucină, lizină, prolină, tirozină, α-fenilalanină, ornitină, valină, serină; hidroxiprolina și metionina lipsesc [13].

S-a găsit o singură flavonoidă în frunze, rutina (0,05%) [15]. Compușii fenolici mai sînt reprezentați prin 6,3% taninuri pirogalice, și pirocatechice [14].

Din nesaponificabilul fracțiunii lipidice s-au izolat stigmasterol și sitosterol [14, 43].

Frunzele conțin vitamina C, 1,28—6,92 mg% în cele uscate și circa 0,5% în cele proaspete [16, 17], urme de ulei eteric, o glicozidă amară denumită hioscipicrină [1], substanțe cu acțiune antibacteriană rezistente la uscare [11], urme de scopoletină [24], acizii indolilacetic (2,2 μg% plantă proaspătă) [35], clorogenic, neoclorogenic și cafeic [49].

Rădăcinile. Conțin alcaloizi în cantitate mai mare decît frunzele [1, 26, 27]. S-au găsit valori cuprinse între 0,08—0,24% rădăcină uscată [1, 4, 7, 20, 21, 26]. Alcaloizii principali sînt și în rădăcină hiosciamina și scopolamina, pe lîngă care s-au mai identificat N-oxidul hiosciaminei și N-oxidul scopolaminei [8], urme de apoatropină [2, 9], tropină, scopină și scopolină [9], precum și bazele volatile cuschigrina [18] și tetrametildiaminobutan [2].

Ca și partea aeriană a plantei, rădăcina conține taninuri pirogalice, catechice și pirocatechice (4,035%) [14].

Din nesaponificabilul fracțiunii lipidice s-au izolat fitosteroli, dintre care s-au identificat stigmasterolul și sitosterolul [14].

Rădăcina mai conține peste 5% zaharoză și o saponină nehemolizantă, de natură steroidică [14].

Semințele

Substanțe anorganice. Semințele sînt mai sărace în substanțe anorganice decît frunzele, conținînd numai 2,35% cenușă cu 44,7% P_2O_5, 21% MgO și 18,5% K_2O [1].

Compuși organici. Alcaloizii se găsesc cam în aceeași cantitate ca în frunze (0,06—0,12 g%) [1, 7, 26].

Pe lîngă hiosciamină și scopolamină, care se găsesc cam în părți egale, s-au mai semnalat urme de tropină [9]; hiosciamina a fost izolată pentru prima dată din aceste semințe [22].

S-au pus în evidență o serie de enzime ca peroxidaze, polifenoloxidaze, citocromoxidaze, catalaze și dehidrogenaze [28].

Semințele mai conțin 15—24% ulei gras [29]; din totalul acizilor grași acidul oleic reprezintă cam 24% și acidul linoleic 64% [23]. Nesaponificabilul conține fitosteroli [1, 29].

Scanned with OKEN Scanner

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Toată planta conține alcaloizi inegal distribuiți în diversele organe, cele mai bogate fiind florile, urmate de semințe, rădăcină, frunze [7, 27]. Cantitatea lor variază în decursul ontogenezei. După unii autori conținutul maxim în frunze, tulpini și rădăcini se situează în preajma și în timpul înfloririi [7, 9, 27, 30], după alți autori, acumularea maximă în frunze și rădăcină se produce în perioada de fructificare [4].

Încă înainte de germinarea semințelor conținutul lor în alcaloizi se modifică. Deoarece semințele germinează foarte greu, ele se supun stratificării la temperaturi joase, fie pe cale naturală, însămînțîndu-se în cîmp toamna, fie în mod artificial. În primul stadiu al stratificării alcaloizii scad, dar în stadiul al doilea sporesc, fapt ce a fost pus în legătură cu modificarea metabolismului aminoacizilor și cu activarea polifenoloxidazelor necesare pentru biosinteza lor [28, 32]. În primele 3 săptămîni după încolțire primul alcaloid care apare în frunze și tulpini este scopolamina [9, 30], alături de care se mai găsesc cantități mici de scopină și scopolină. În rădăcină apar întîi urme de apoatropină, tropină, scopină și scopolină, iar după 5 săptămîni și hiosciamina și scopolamina. Atît în rădăcină cît și în partea aeriană predomină la început scopolamina. Pe măsură ce planta se dezvoltă, crește cantitatea de hiosciamină, care egalează și chiar depășește pe cea a scopolaminei [9].

S-au efectuat cercetări și asupra variației metabolismului fosforului în semințe în decursul stratificării lor, cînd s-a constatat o relație inversă între fosforul ușor hidrolizabil și activitatea ATP- și ADP-azelor [28]. În prima parte a procesului de stratificare se produce o descreștere a conținutului de fosfor solubil și o creștere a fosforului organic insolubil (nucleoproteine, acizi nucleici); în a doua parte, înainte de germinare, fosforul din nucleoproteine este utilizat la esterificarea glucidelor, iar fracțiunea de fosfor solubil crește [34].

Acidul 3-indolilacetic din frunze variază în funcție de formarea organelor generative; în timpul înfloririi conținutul este scăzut (0,6 μg% plantă proaspătă), dar în timpul formării fructelor crește la 3,4 μg% [35].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Condițiile de climă și sol influențează acumularea de alcaloizi în plantă. Se consideră că în regiunile mai sudice, cu climă mai caldă, biosinteza alcaloizilor în plantă este favorizată [36, 37].

Lumina influențează compoziția chimică. Din plantele crescute în condiții de lumină inductivă de lungă durată, aflate în stadiul de boboc și de dezvoltare a florilor, s-au extras trei compuși similar-estrogeni [38], din cele care s-au dezvoltat în condiții de zi scurtă, compuși similari giberelinei [39]. Conținutul frunzelor în acid indolilacetic este negativ influențat de zi lumină scurtă (8 ore), iar dezvoltarea organelor sexuale este întîrziată [35].

Scanned with OKEN Scanner

Solul cel mai favorabil pentru cultura speciei este cel bogat în humus, dar şi într-un sol sărac argilo-nisipos se obţin producţii bune dacă se aplică îngrăşăminte. Specia utilizează bine îngrăşămintele atît organice, cît şi minerale [30, 33, 36, 40]; dacă se administrează însă numai îngrăşăminte organice, conţinutul în alcaloizi scade [30, 36, 37]; în schimb îngrăşămintele minerale determină o sporire a lor. Rezultatele cele mai bune se obţin cu N, P, Ca, Mg [30], sau N, P, K, Ca [41]; la administrarea numai de P, K, fără N, conţinutul în alcaloizi scade [30, 41, 42]. Nici aplicarea de Ca fără N nu este indicată [43]. Unii autori au obţinut sub influenţa îngrăşămintelor azotate o creştere considerabilă (80%) a producţiei de masă verde, fără sporirea conţinutului în alcaloizi [42].

Specia este frecvent atacată de boli şi dăunători. La plantele tinere infectate cu virusul X al cartofului se produce mai întîi o creştere a producţiei de alcaloizi, apoi o scădere apreciabilă [44]. Infecţia cu virusul X sau Y al cartofului declanşează un exces de substanţe organice şi anorganice care sînt excretate de frunze şi tulpină şi pot fi spălate de apă. Cantitatea de alcaloizi care se pierde prin spălare de către ploi a plantelor infectate este cu 80% mai mare decît la cele neinfectate. Aceeaşi soartă o au şi aminoacizii şi acizii alifatici nevolatili; pierderea de K excretat este de 11 ori mai mare la planta infectată [44]. Virusul X al cartofului şi virusul mozaicului tutunului cauzează în plantele supuse unor anumite condiţii de zi lumină, scăderea conţinutului de acid tartric, malic şi citric [44].

Frunzele plantelor atacate de ciuperca *Erysiphe cichoriacearum* DC.em. Salm., care produce făinarea, conţin jumătate din cantitatea de alcaloizi a frunzelor plantelor sănătoase [43].

În extractele alcoolice ale rădăcinilor plantelor parazitate de *Heterodera rostochiensis* s-a găsit pentru raportul mono-/polifenoli valoarea 0,5/3,1 în comparaţie cu 3,4/9,3 la plantele sănătoase; extractele din rădăcinile plantelor infectate, spre deosebire de cele sănătoase, inhibă distrugerea oxidazei acidului indolil-3-acetic [45].

Pentru *ameliorarea* conţinutului în alcaloizi s-a recurs la crearea de poliploizi prin tratarea seminţelor cu colchicină. S-au obţinut plante tetraploide, mai viguroase şi cu un conţinut de alcaloizi cu 34% mai mare [46, 50]. Acelaşi scop s-a urmărit prin altoiri pe diverse plante din familia solanacee; folosind mătrăguna ca portaltoi s-au obţinut plante cu conţinut mărit de alcaloizi [47]. Iradierea seminţelor cu raze gama (^{60}Co), a dus la plante cu producţie de frunze sporită pînă la 60% şi conţinut în hiosciamină mărit pînă la 50,2% faţă de martor [48].

Bibliografie

1. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, vol. II, p. 1087.
2. B. ASUMAN şi T. MEKIN, *Istambul Univ. Tip. Fak. Mecm.*, **25**, 259 (1962).
3. L. A. EZHDAKOVA, *Nauc. Dokl. Viss. Sk. Biol. Nauki*, **4**, 163 (1966).
4. N. P. GOLODNAYA şi T. K. SAVINA, *Trudi Kirgiz. Gsudarst. Med. Inst.*, **8**, 210 (1956).
5. N. OSWALD şi H. FLÜCK, *Sci. Pharm.*, **32**, 136 (1964).
6. R. R. PARIS şi J. FAUGERAS, *Ann. Pharm. Franc.*, **14**, 537 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

HYSSOPUS OFFICINALIS L.

Specia *Hyssopus officinalis* L. *(Labiatae=Lamiaceae),* isopul, este un semiarbust peren, cu tulpina lignificată la bază și ierboasă în partea superioară, originar probabil din Asia Mică. Astăzi este răspîndit în regiunea mediteraneană, Europa meridională, o parte din Europa centrală, nordul Africii.

Se cunosc mai multe subspecii și varietăți, ca ssp. *officinalis* Briq. var. *vulgaris* Benth., cu flori albastru-violete (*f. cyaneus* Alef.) sau roșu-carmin (*f. ruber* (Mill.) Alef.) sau albe (*f. albus* Alef.), var. *decussatus* Pers., var. *angustifolius* (Bieb.) Benth. și ssp. *canescens* (DC.) Briq. [1].

Se cultivă mai puțin ca plantă medicinală, pentru acțiunea expectorantă, antitusivă și mai mult ca plantă condimentară, decorativă sau meliferă. Ea poate da două recolte de herba la an; după prima, din iunie—iulie, planta se regenerează și înfloreşte din nou în septembrie—octombrie, cînd nu mai sînt alte flori pe cîmp, fiind atunci foarte căutată de albine. Specia se cultivă și pentru fixarea terenurilor erodate și a nisipurilor mobile.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Herba

Substanțe anorganice. În herba s-au găsit 2,38% CaO, 1,55% K, 0,031% Na, 0,58% P_2O_5, 44,2 mg% Fe, 6,4 mg% Mn, 0,80 mg% Cu și 0.12 mg% Mo [2]. În frunze cantitatea acestor elemente este cu puțin diferită, 1,20—2,36% Ca, 0,86—2,26% K, 0,004—0,18% Na, 0,17—0,29% P, 0,16—0,22% Mg, 0335% S, 16—38 mg% Fe, 4,4 mg% Mn, 0,54—0,94 mg% Cu, 0,006—0,049 mg% Mo, 2,8—6,0 mg% Zn, 2,4—3,0 mg% B și 23,2 mg% Al, frunzele recoltate toamna fiind mai bogate în substanțe minerale decît cele recoltate vara [3].

Compuși organici. Planta conține în toate organele ei ulei eteric. Din herba proaspătă s-a obținut, prin antrenare cu vapori de apă, 0,07—0,29% [4, 5], iar din cea uscată 0,20—1,5% ulei eteric [4—9]. După unii autori forma cu flori albastre ar fi mai bogată în ulei eteric (0,99—1,5%) decît cea cu flori albe (0,32—0,66%) sau flori roșietice (0,21—0,95%) [6, 10], după alții, dimpotrivă, forma cu flori roșietice este mai bogată decît cea cu flori albastre [5, 11].

Uleiul eteric este inegal repartizat în diferitele organe; cele mai bogate sînt florile, urmează frunzele și vîrfurile înflorite, cele mai sărace fiind tulpinile cu urme de ulei eteric [5]. Produsul recoltat vara (iulie), conține cu circa 33% mai mult ulei eteric decît cel din toamnă

Scanned with OKEN Scanner

(septembrie—octombrie) [5, 10]. Variația diurnă este destul de mică, se consideră totuși că produsul recoltat după masă dă o producție mai mare de ulei eteric [5].

Componentul principal al uleiului eteric este (—)-pinocamfona (24—50%) [4, 7, 11, 12], care apare mai ales sub formă *cis* și mai puțin sub formă *trans* [4, 13]. Conținutul în pinocamfonă este mai mare la forma cu flori albastre (23,94%) decît la forma cu flori roșietice (15,61%) [11]. Alți derivați monoterpenici găsiți sînt: α-pinen (7,3%) [4, 7, 10], β-pinen (5,3—14%) [4, 7], α-terpinen (9,4%) [7], camfen [4], (—)-pinocamfeol (2,1%) [4, 7, 14], α-terpineol, mirtenol, acetat de mirtenil [12], izopinocamfonă, tujonă, camfor [25], metilesterul acidului mirtenic, (+)-hidroxi-2-izopinocamfonă, acid *cis*-pinic și acid *cis*-pinonic [12]. S-au mai identificat sesquiterpenele β-cariofilen, α-humulen, β-cadinen, *cis*-calamen, nerolidol, β-elemol, spatulenol, allo-aromadendren, o sesquiterpenă (4,1%) și un alcool sesquiterpenic (9,3%), ambii de tip cadalin [7]. S-au mai semnalat derivații fenolici estragol și metileugenol [12].

Herba mai conține derivații flavonoidici hesperidină (5,2—5,8%) [9, 15] și diosmină, triterpenoidele [16], acid ursolic (0,49% în frunze uscate) [24] și oleanolic, β-sitosterol [17], glucide, lipide, taninuri [16] și o substanță cu acțiune antivirală (testată asupra virusului *Herpes simplex* și care se presupune că face parte din grupa taninurilor) [18]. După unii autori gustul amărui al drogului s-ar datora marubiinei [19].

Semințele conțin ulei gras, cu 5,1—5,4% acid palmitic, 1,4—2,6% acid stearic, 8,6—12% acid oleic, 17—21,4% acid linoleic și 62—63% acid linolenic din totalul acizilor grași [20, 21].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Îngrășămintele potasice sau superfosfatul au o influență favorabilă asupra acumulării uleiului eteric în timpul și după înflorire [22]. Aplicarea pe frunze a unei soluții de 5% H_3PO_4 sau 2% uree, a dus la o creștere semnificativă a conținutului în ulei eteric; concentrații mai mari de uree sau K_2SO_4 au fost însă defavorabile; un spor mic s-a obținut cu soluții 0,5—1,5% K_2SO_4 [23].

Bibliografie

1. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei und Gewürzpflanzenbaues", Deut. Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 436.
2. G. TÖLGYESI, *Herba Hung.*, **4**, 2, 181 (1965).
3. G. RÁCZ et al., *Herba Hung.*, **17**, 2, 43 (1978).
4. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 181.
5. J. TUCAKOV, *Parfum. Cosmet. Savons*, **3**, 41 (1960).
6. M. SOLDATOVIC, „Instituta za Isptivanje Lekovitog Bilja", Beograd,, 1957.
7. M. L. SHARMA et al., *Riechstoffe u. Aromen*, **13**, 33 (1963).
8. B. BORKOWSKI și M. GOLENIEWSKA, *Farm. Polska*, **9**, 222 (1953).
9. B. PATER, *Pharm .Monatsh.*, **5**, 70 (1924); *Heil-u. Gewürzpfl.*, **7**, 141 (1924/1925).
10. M. FELKLOVA, *Ziva*, **7**, 210 (1959); *Cesk. Farm.*, **7**, 433 (1958).
11. I. S. KRVCENCO și Z. I. SVIDERSKAJA, *Maslo Zhir. Prom.*, **32**, 33 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

12. D. JOULAIN și M. RAGAULT, *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **58**, 129, 479 (1976).
13. M. DELEPINE și M. BADOCKA, *Ann. Chim. (France)*, **3**, 591 (1948).
14. B. RUTOWSKI și J. WINOGRADOWA, *Arb. Wiss. Chem. Pharm. Inst. Moskau*, **17**, 166 (1927).
15. O. TUNMANN, *Pharm. Zentralhalle*, **56**, 135 (1915).
16. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, p. 1049.
17. H. J. NICHOLAS, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **47**, 731 (1958).
18. E. C. HERMANN și L. S. KUCERA, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **124**, 874 (1967).
19. R. R. PARIS și H. MOYSE, „Matière Médicale", Masson, Paris, vol. III, 1971, p. 283.
20. G. V. NOVITKAIA și V. I. KRISTOPA, *Rast. Resur.*, **7**, 32 (1971).
21. J. M. HAGEMANN et al., *Lipids*, **2**, 371 (1967).
22. A. MRUK și H. SUREWICZ, *Farm. Polska*, **15**, 387 (1959).
23. K. C. TIWARI et al., *J. Res. Indian Med.*, **8**, 116 (1973).
24. C. H. BRIESKORN et al., *Arch. Pharm.*, **285**, 290 (1952).
25. M. D. STEINMETZ et al., *Plant. Méd. Phytothér.*, **14**, 34 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

ILLICIUM VERUM Hook.

Specia *Illicium verum* Hook. *(Illicium stellatum* L., *Illicium anisatum* Lour), *(Magnoliaceae)*, este un arbore de 7—8 m sau chiar 15 m înălțime, de aspect piramidal, cu frunze persistente. Are o arie de răspîndire limitată: sudul R. P. Chineze și nordul R. S. Vietnam, unde se și cultivă. Cultura s-a mai extins în unele părți din sud-estul Asiei (Hainan, Filipine, Djawa). Arborele începe să rodească abia la 8—10 ani și trăiește 80—100 de ani.

Se recoltează fructele, *Fructus Anisi stellati* care au acțiune eupeptică, carminativă, aromatizantă. Uleiul eteric din fructe cu acțiune ușor expectorantă, similar în ce privește compoziția cu cel din fructele de *Pimpinella anisum* L., servește mai ales la extragerea anetolului.

Fructele compuse din 8—12 folicule inserate sub formă de stea la un pedicel central pot fi falsificate cu fructe de aspect asemănător ale speciei *Illicium religiosum* Sieb. et Zucc. *(I. anisatum* L.), cunoscută și sub numele de „Shikimi", originară din Japonia; falsificarea este periculoasă întrucît aceste fructe conțin sesquiterpene toxice (anisatină și neoanisatină).

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Fructele

Substanțe anorganice. Fructele mature proaspete conțin 13—14% [1], iar cele uscate 6—10% apă și 2—5% cenușă [2].

Compuși organici. Fructele sînt foarte bogate în ulei eteric, localizat în pericarp; cele proaspete conțin 2,5—3,5%, iar cele uscate 8—9% [3, 4]. Componentul principal al uleiului eteric este cu 85—90% anetolul [3, 4], izolat încă din secolul trecut prin răcirea uleiului eteric sub 18°C [5].

Uleiul eteric mai conține monoterpene ca: (—) limonen pînă la 5%, α- și β-pinen, α- și β-felandren, *p*-cimen, 8-hidroxi-*p*-cimen, Δ^3-caren [3, 9], mircen, γ-terpinen, terpinolen, urme de camfen [9], dipenten [3], sesquiterpene (pînă la 4%), mai ales (—)-bisabolen și mici cantități de (+)-cadinen [6] precum și o parafină $C_{19}H_{40}$ [3]. Alți componenți semnalați sînt: cineol, linalool, α-terpineol [9], *trans*-1,8-terpinen [12], farnesol [3], 1-metil-4-izopropenilbenzen [9], și metilcavicol [3], hidrochinonă, hidrochinonmonometileter și hidrochinonetileter [7], fenilculină (eterul dimetilalilic al *p*-propenilfenolului) [8] și acizii benzoic, salicilic, tiglic, n-decilic, palmitic [3, 7].

Scanned with OKEN Scanner

Safrolul menţionat în literatura mai veche [10] nu se găseşte — după cum au arătat cercetări mai recente —, în uleiul eteric din *I. verum*, ci este un component principal al celui de *I. religiosum;* prezenţa safrolului în uleiul eteric din *I. verum* poate fi un indiciu de falsificare [11].

Componenţii care se formează prin oxidarea anetolului, care nu sînt genuini, dar se găsesc în oricare ulei eteric cu anetol, sînt mai ales aldehida anisică, acidul anisic şi oxidul anisic [17]; cu timpul, cantitatea acestora creşte în detrimentul anetolului, ceea ce face ca uleiul eteric să nu mai cristalizeze prin răcire la 15—18°C [6].

Fructele mai conţin 28—30% celuloză brută, 11—13% pentozani, 13—15% glucide simple, 4—7% ulei gras, tanin, acid chinic, acid protocatechic, acid shikimic, saponine şi urme de răşini [1, 8]. Acidul shikimic a fost izolat pentru prima dată din fructe de *I. religiosum* („shikimi"), în care se găseşte în cantitate mare, 16—18% [14, 15].

În pericarpul fructelor s-a semnalat prezenţa unor substanţe cardioactive, cu structură chimică neprecizată [16].

Seminţele nu conţin ulei eteric, dar sînt bogate în ulei gras (17—22%) [1].

Frunzele. Ele conţin circa 1% ulei eteric cunoscut, extras şi utilizat de multă vreme, în special în R. P. Chineză. Conţine de asemenea anetol drept component principal, dar în cantitate mai mică, cristalizarea avînd loc numai sub 13°C [3]. Spre deosebire de uleiul eteric din fructe, care este uşor levogir, cel din frunze este dextrogir, putînd fi astfel deosebit de uleiul eteric oficinal; se mai deosebeşte de cel oficinal şi printr-un conţinut mai mare în componenţi care distilă la temperaturi mai înalte [3].

Bibliografie

1. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK şi J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", I. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 469.
2. F. BERGER, „Handbuch der Drogenkunde", W. Maudrich, Wien-Düsseldorf, vol. III, 1952, p. 52.
3. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. IV, 1956, p. 625.
4. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van. Nostrand, New York, vol. V, 1952, p. 366.
5. A. CAHOURS, *Liebigs Ann. Chem.*, **35**, 312 (1840); *Compt. Rend.*, 12, 1213 (1841).
6. R. W. JACKSON şi W. F. SHORT, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 513; *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 8T (1936).
7. L. BENEZET şi M. BRUN, *Ann. Chim. Analyt. Chim. Appl.* III, 23, 262 (1941).
8. E. SPÄTH şi I. BRUCK, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **71**, 2708 (1938).
9. F. PORSCH et al., *Dragoco Rep.*, **12**, 27 (1965).
10. F. OSWALD, *Arch. Pharm.*, **229**, 86 (1891).
11. R. KÄMPF şi E. STEINEGGER, *Pharm. Acta Helv.*, **49**, 87 (1974).
12. L. PEYRON et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **1**, 339 (1969).
13. A. BOLDT, *Pharm. Zentralhalle*, **78**, 157 (1937).
14. J. F. EYKMANN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **4**, 49 (1885).
15. R. GREWE şi W. LORENZEN, *Chem. Ber.*, **86**, 928 (1953).
16. R. JARETZKY şi W. LIER, *Arch. Pharm.*, **276**, 138 (1938).
17. H. M. OKALY şi M. F. GRUNDON, *J. Chem. Soc.* D., **1971**, 1157.

Scanned with OKEN Scanner

LAVANDULA VERA DC.

Specia *Lavandula vera* DC. *(Lavandula officinalis* Chaix ex Vill., *Lavandula angustifolia* Mill.) *(Labiatae=Lamiaceae),* cunoscută la noi sub numele de levănțică, este un semiarbust vivace, răspîndit în Europa meridională, mai ales în sudul Franței, Italiei, Spaniei și Greciei. Crește spontan la altitudini între 700—1 800 m. Levănțica este cultivată astăzi pe suprafețe întinse în numeroase țări, dintre care cele mai importante pentru producția mondială sînt Franța, Italia, Anglia, U.R.S.S. și Bulgaria.

Se cunosc mai multe varietăți, dintre care cele mai importante sînt var. *delphinensis* (levănțica mică) și var. *fragrans* (levănțica mijlocie). Se recoltează inflorescențele înflorite de la plante de cel puțin doi ani, cultura menținîndu-se pe loc 8—10 ani. Pentru drogul medicinal, *Flores Lavandulae,* florile se usucă, iar pentru obținerea uleiului eteric, ele se antrenează cu vapori de apă în stare proaspătă. În medicină, florile și uleiul eteric au o utilizare foarte restrînsă, intern ca sedative centrale, extern pentru proprietățile lor antiseptice și cicatrizante. Uleiul eteric găsește însă o largă întrebuințare în parfumerie și cosmetică, avînd un miros fin, suav și penetrant.

Pentru obținerea uleiului eteric, utilizat în parfumerie și cosmetică se apelează și la florile speciei *L. spica* DC *(Lavandula latifolia* Vill.), care crește spontan în regiuni mai sudice și la altitudine mai joasă decît *L. vera.* Uleiul eteric de *L. spica* este un succedaneu mai puțin apreciat al uleiului de levănțică adevărată.

La limita zonelor de răspîndire a celor două specii, *L. vera* și *L. spica,* acolo unde ele se întîlnesc, crește și Lavandinul. Sub acest nume se înțeleg hibrizii naturali ai celor două specii, cu caractere mai mult sau mai puțin apropiate de una sau cealaltă dintre plantele parentale. Lavandinul se găsește și în cultură, mai ales în Franța, uleiul său eteric fiind apreciat în parfumerie și cosmetică, ca succedaneu al uleiului eteric de levănțică adevărată.

Levănțica este totodată o plantă ornamentală și meliferă, foarte frecventată de albine.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Florile

Substanțe anorganice. Florile uscate conțin în medie 7—8% cenușă [1].

Compuși organici. Mirosul deosebit de plăcut al florilor este dat de uleiul eteric al cărui conținut variază în florile proaspete între 0,7—

Scanned with OKEN Scanner

1,4% [2, 3, 4]; raportat la planta uscată poate ajunge pînă la 11,3% [5]. Se consideră că prin uscare florile pierd 35—47% din uleiul eteric inițial, acestea conținînd în medie 1,5% [2], dar se consemnează şi valori mai mari (2—6%) [5, 6]. Florile de lavandin sînt în general mai bogate în ulei eteric (2—3%) [2, 4, 7].

Componentul principal al uleiului eteric este (—)-linaloolul, care se găseşte în parte liber, în parte esterificat mai ales ca acetat [8], calitatea uleiului eteric exprimîndu-se, printre altele, prin cantitatea de acetat de linalil. Conținutul mediu în acetat de linalil este de 30—40%, dar el poate trece şi de 50% [2]. Cantitatea de alcooli liberi, exprimată în linalool, variază între 40 şi 60% [2]. Alți alcooli în afară de linalool sînt: geraniol (0,03%) [2, 9], nerol [10], (—)-lavandulol (0,01—0,7%) [9, 11], borneol (1,8—4,6%) [9, 12, 13], (+)-citronelol [14], (+)-terpinen-1-ol(4) (1,5—12%) [9, 15, 16], (+)-epoxi-dihidrolinalool [17], izogeraniol [16], alcool cuminic (0,01%), [9, 14], urme de α-bisabolol [14, 18] şi alți alcooli sesquiterpenici [14], 2-metilbuten-3-ol(2) [2, 19], alcool amilic şi izoamilic [2, 20], alcool n-hexilic [14], n-octanol [17], n-octen-1-ol(3) (0,16%) [17, 21].

O parte din aceşti alcooli se găsesc şi esterificați cu diverşi acizi organici. În afară de acetatul de linalil totalul de esteri mai cuprinde: acetat de geranil [9, 20], (+)-bornil [2], neril [9], lavandulil (2%) [9, 13, 22], izogeranil [15], hexil (0,2%) [17, 23], heptil (0,003%), octen-1-il (0,6%), butirat de butil (0,07%) [17] şi de n-hexil (0,12%) [9, 24]. Unii alcooli, în special linaloolul şi geraniolul, se găsesc esterificați şi cu acizii valerianic, izovalerianic, propionic şi capronic [2, 9, 20].

Se găsesc în uleiul eteric şi acizi liberi ca: acid acetic (0,0034) [25], metiletilacetic [14], butiric (0,002%), izovalerianic (0,0007%), caprinic (0,0025%), capronic (0,0037%) [25], heptilic, octenic, pelargonic, tiglic, benzoic [14], cumaric [23], precum şi fenoli ca timol (0,005%) [10, 25] şi eugenol (0,005%) [25], aldehide şi cetone ca: citral (0,016%), citronelal (0,016) [25], carvonă [26], (—)-criptonă [9], urme de camfor [12, 15, 21], aldehidă cuminică (0,026%), butirică (0,01%) [25], valerianică şi izovalerianică (0,02%) [2, 25], caprilică (0,03%), caprinică (0,028%), hexan-2--al (1) (0,016%) [25], metil-heptenonă [26], cetonă etil-n-amilică [16, 20, 26] şi urme de furfurol [2, 25]. Uleiul eteric conține şi 1,8-cineol [13a, 16] în cantitate care variază în limite largi atît cu proveniența uleiului eteric, cît şi cu metoda de determinare aplicată; prin metoda spectrometriei în IR s-au găsit în uleiul eteric franțuzesc cantități mici, 1—2,7% şi în cel englezesc mai mari, 11,8—13,0%, iar prin metoda cu *o*-cresol 21—23, respectiv 27—28% [27]. În uleiul eteric din peninsula Crimeea nu s-a identificat cineol [20].

Compuşii oxigenați de mai sus constituie circa 74,3% din uleiul eteric, restul de circa 25,8% fiind hidrocarburi terpenice [28], reprezentate prin: α-ocimen (3%) [9, 13a, 16, 21], β-mircen (0,1%) [9, 16], α-pinen (0,06%) [13a, 16, 20], (+)-β-pinen (0,01%) [9, 13a], Δ^3-caren, dipenten (0,02%) [9], limonen [16], camfen [9, 13a, 16], sabinen (0,01%) [9], felandren [20], *p*-cimen, α-terpinen [16], cariofilen, α-, γ- şi δ-cadinen [13a, 14, 16], α- şi β-santalen, bergamoten, ar-curcumen [16], farnesen [13a, 16], bisabolen [14], cedren [23]. După cercetări mai recente cariofilenul n-ar exista în uleiul eteric genuin, ci s-ar forma din (—)-epoxidihidro-

Scanned with OKEN Scanner

cariofilen în timpul antrenării cu vapori de apă [9, 17]. S-au mai găsit în uleiul eteric cumarină (0,04%) [2, 25] și herniarină [14].

Uleiul eteric din florile de lavandin este mai sărac în esteri (6—28%) [2, 4, 7] și mai bogat în camfor (6—11,5%) [2, 29, 30] și 1,8-cineol (3—6%) [2, 4], din care cauză mirosul său este camforat și mai puțin fin decît al uleiului eteric de levănțică.

Din florile rămase după extragerea uleiului eteric, s-au izolat o sesquiterpenă, o diterpenă și o triterpenă [31].

Herniarina, care se găsește și în uleiul eteric, se află în plantă în cea mai mare parte (99%) legată, probabil sub formă de acid *cis*-2-glucozil-oxi-4-metoxi-*cis*-cinamic. S-au mai identificat urme de acid *trans*-2-glucozil-oxi-4-metoxi-cinamic [32].

Din semințe s-a izolat planteoză [33].

Frunzele și tupinile

Substanțe anorganice. Conținutul în N, P, K, Ca și Mg al frunzelor și tulpinilor este de 1,77%, 0,18%, 0,57%, 3,06% și 0,34%, respectiv 0,62%, 0,08%, 0,63%, 0,82%, 0,10% și include cantități foarte mici de B, Fe, Mn și Cu [34].

Compuși organici. În frunze se găsesc cantități mici de ulei eteric, în componența căruia intră linalool și acetat de linalil, precum și 1,8-cineol, borneol, terpinenol-(4), camfor, *trans*-β-ocimen, α- și β-pinen, cariofilen, β-farnesen, γ- și δ-cadinen, acetat de lavandulil și de hexil, butirat de hexil. Proporția acestor compuși în uleiul eteric din frunze diferă foarte mult de aceea din uleiul eteric al florilor [13a]. Dintr-un total de 1,3% acizi triterpenici găsiți în frunze, a fost izolat acid ursolic, 0,70% p.u. [35].

Tulpinile verzi conțin puțin ulei eteric, cele lemnoase foarte puțin sau deloc [2]. Pețiolul florilor este de asemenea sărac în ulei eteric, ceea ce face ca atunci cînd florile sînt recoltate cu pețiol de 10—15 cm să conțină de ex. 0,82%, cu pețiol de 8—10 cm 1,11%, iar fără pețiol 1,3% ulei eteric (p.p) [2].

Rădăcinile. Ele conțin N, P, K, Ca și Mg în cantitate de 0,96%, 0,16%, 0,64%, 0,81%, respectiv 0,18% p.u. [34].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Recoltarea florilor se poate face din al doilea an de la înființarea culturii, dar producția de ulei eteric variază cu vîrsta plantei; ea crește de la an la an, pentru a atinge un maxim după 5—7 ani și a fi foarte slabă după 10—12 ani [2, 4, 36].

În cadrul variației sezoniere conținutul în ulei eteric al inflorescențelor sporește de două pînă la de trei ori de la butonizare pînă la deplina înflorire, apoi scade treptat în timpul ofilirii florilor și al formării și coacerii semințelor [5, 37—39, 40, 41]. După unii autori, conținutul maxim în ulei eteric s-ar situa la începutul înfloririi [7, 42, 43]. Acetatul de linalil se modifică în paralel, crește pînă la deplina înflorire, apoi începe să scadă [2, 24, 44]. Raportul între conținutul uleiului eteric în hidrocarburi, esteri, linalool și camfor, variază de asemenea [37], cineo-

Scanned with OKEN Scanner

lul şi camforul puţin, dar β-ocimenul scade de la 15 la circa 4% [24]. În uleiul eteric din frunze raportul între 1,8-cineol, camfor şi borneol variază foarte puţin în decursul anului [13b].

În ce priveşte variaţia diurnă părerile sînt împărţite. Unii autori au găsit că inflorescenţele recoltate între orele 9—14 în zile cu soare sînt mai bogate în ulei eteric decît cele recoltate după masa pe timp înorat [45], iar alţi autori, că în timpul înfloritului, conţinutul lor în ulei eteric creşte de la ora 6 dimineaţa (4,50%), treptat, pînă la ora 24 (5,58%), după care începe să scadă pînă la ora 6 dimineaţa [46].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Specia este mult influenţată de factori ecologici şi meteorologici [4]; ea suportă bine temperaturi joase în timpul iernii, iar în timpul vegetaţiei, temperaturile ridicate şi clima uscată influenţează favorabil dezvoltarea plantei şi acumularea de ulei eteric [47, 48]. Lumina este foarte importantă pentru formarea unui număr mare de inflorescenţe bogate în ulei eteric, plantele crescute la soare conţinînd de 2—3 ori mai mult ulei eteric decît cele crescute la umbră [45, 47]. Chiar în decursul unei zile conţinutul în ulei eteric creşte sau scade după cum ziua este senină sau cu nori [45].

Urmărindu-se în 8 regiuni din Sardinia efectul temperaturii şi al altitudinii asupra compoziţiei uleiului eteric din inflorescenţe, s-a constatat o corelaţie pozitivă între temperatură şi totalul de terpene; temperatura joasă, în schimb, favorizează formarea linaloolului [49]. Altitudinea joacă un rol important în acumularea uleiului eteric din flori, care sporeşte semnificativ la altitudini peste 600 m, fără ca componenţa lui să se modifice [49]; totuşi, o altitudine mai mare, 1400—2000 m, duce la scăderea uleiului eteric, dar la creşterea conţinutului în esteri, ceea ce influenţează favorabil fineţea mirosului [5, 50]. În unele experienţe însă, întreprinse cu acelaşi material cultivat la 300 m şi la 1030 m altitudine, procentul de ulei eteric din flori şi conţinutul lui în esteri au fost similare pentru ambele altitudini. S-a tras concluzia că importantă nu este altitudinea, cît condiţia meteorologică din timpul înfloririi [51].

În flora spontană, specia creşte pe terenuri stîncoase, în pantă, sărace, permeabile. Experienţele au arătat că plantele crescute pe soluri cu numai 40% umiditate din capacitatea lor pentru apă, conţin un număr mai mare de glande oleifere decît cele de pe soluri cu 60% umiditate [45].

Calitatea uleiului eteric al florilor este influenţată de pH-ul solului. Între pH 5—9 conţinutul în linalool şi acetat de linalil se menţine între limitele admise. La pH 6 conţinutul lor este deja la valoarea limită minimă, în timp ce conţinutul în terpinen-4-ol şi acetat de bornil atinge valoarea maximă. Conţinutul în hidrocarburi (pinen, mircen, ocimen, limonen) este de asemenea influenţat de pH-ul solului. Totodată, carotenoidele din frunze descresc uşor pe măsură ce creşte valoarea pH-ului de la 5 la 9 [66].

În cultură, distanţa dintre tufe care să permită plantelor folosirea cît mai avantajoasă a solului şi luminii, variază după regiune: în pe-

Scanned with OKEN Scanner

ninsula Crimeea s-a dovedit a fi 75/50 cm [52]; în condițiile țării noastre, la Brașov 100/50 cm, iar lîngă București 75/75 cm [3, 47].

Prin regenerare, după 10—12 ani, adică prin tăierea ramurilor pînă la 6—8 cm de la sol, se obține o întinerire a plantei, urmată de o creștere a producției de ulei eteric, chiar în primul an după regenerare [47, 53].

Îngrășămintele minerale, în special cele azotate, influențează favorabil producția de flori, dar mai puțin pe cea de ulei eteric [5, 45, 47]. Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu azotați în asociație cu superfosfat [5]. Fertilizarea numai cu fosfați în soluții tamponate la pH 5—6,5 a determinat o sporire a uleiului eteric în inflorescențe [54].

Deoarece cultura de levănțică rămîne 10—12 ani în același loc, se ridică problema combaterii buruienilor prin ierbicidare [55, 56]. Rezultate bune s-au obținut cu triazine, Bromacil, Terbacil, Propizamid, Clortiamid [57]. Simazin a fost mai eficace decît Atrazin, Arezin sau Karmex [58, 56], Prometrin și pentaclorofenolat de Na [60]. Ierbicidele testate n-au influențat conținutul în ulei eteric, nici calitatea acestuia [57].

S-au făcut experiențe cu substanțe de creștere din petrol, administrat prin stropire (250 g/ha); ele au mărit producția de flori și conținutul în ulei eteric [61].

Ameliorarea. Levănțica se caracterizează printr-o variabilitate fiziologică și biochimică foarte mare, pentru crearea de soiuri putînd fi aplicată cu succes metoda selecției [4, 39, 45, 47, 59, 62]. Cu toate că în general nu s-a găsit nici o corelație certă între caracterele morfologice, productivitate, precocitate etc. și conținutul în ulei eteric, s-a făcut totuși observația că levănțica cu flori de culoare deschisă ar fi mai bogată în ulei eteric decît cea cu flori de culoare închisă [5, 47]. De asemenea, se consideră că între conținutul în ulei eteric al unei plante și numărul glandelor oleifere de pe caliciu ar fi o corelație pozitivă [63].

Conținutul în ulei eteric este o însușire ereditară, relativ constantă în aceleași condiții pedoclimatice, de aceea selecția, urmată de înmulțire vegetativă a permis crearea de clone valoroase cu peste 2% ulei eteric în florile proaspete și cu circa 50% esteri [64, 65]. Unii autori, prin combinarea selecției cu hibridarea, au obținut clone cu 1,6—2,2% ulei eteric, cu 45—55% acetat de linalil [39]. Studiindu-se ereditatea conținutului în ulei eteric și a calității lui la prima generație a hibrizilor intervarietali, s-a observat că hibridul moștenește calitatea bună a uleiului eteric în mai mare măsură de la varietatea maternă decît de la cea paternă [38].

Tratamentul cu colchicină pentru obținerea de poliploizi nu modifică proporția de cineol, camfor și borneol din uleiul eteric al frunzelor [13b].

Bibliografie

1. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, 8, 189 (1965).
2. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 18.
3. E. COICIU și A. MIHALEA, *Comun. Acad. RPR*, 8, 77 (1958).

MAJORANA HORTENSIS Mnch.

Specia *Majorana hortensis* Mnch. *(Origanum majorana* L.), *(Labiatae = Lamiaceae)*, originară probabil din Asia Mică, este răspîndită în tot bazinul Mării Mediterana, mai ales în nordul Africii, Egipt și sudul Franței. Se cultiva încă pe timpul Egiptului antic; astăzi, țările în care cultura este mai răspîndită sînt R. F. Germania, R. D. Germană, Franța, Spania, Tunisia și India. În Europa centrală, specia se comportă ca plantă ierboasă anuală sau bienală; în regiunea mediteraneană este un subarbust peren.

Se cunosc numeroase varietăți, dar pentru cultură interesează mai cu seamă proveniența franceză, care se dezvoltă în tufă mare cu frunze numeroase, cît și proveniența germană, mai săracă în frunze, dar mai bogată în flori [1].

Se recoltează herba în floare. Legat de regiune, se pot obține una sau două recolte la an. În scop terapeutic, ca stomahic, carminativ, antispasmodic, drogul este rar întrebuințat; este însă un condiment apreciat, iar prin antrenare cu vapori de apă se obține un ulei eteric folosit în parfumerie.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Herba

Substanțe anorganice. Herba Majoranae conține 8,81—11,67% cenușă curată [2, 30], frunzele fiind mai bogate (11,12%) decît tulpinile (5,61%) [4a]. Drogul este adeseori impurificat cu nisip, care se lasă foarte greu îndepărtat de pe plantă, ceea ce face ca cenușa să apară într-un procent mai mare (13,14—17%) [5]. S-au găsit în drog 3,05—3,34% CaO, 1,61% K, 0,062% Na, 0,64% P_2O_5, 0,45—1,46% MgO, 0,58% S, 3,27% N, 20 mg% Fe, 1,10 mg% Mn, 1 mg% Zn, 1,65 mg% Cu și 0,194 mg% Mo [3a, 4a, 6].

Compuși organici. Valoarea condimentară a drogului este dată de conținutul său în ulei eteric. Din planta proaspătă se obțin 0,3—0,4%, iar din cea uscată 0,7—3,5% ulei eteric [1, 3a, 7]. Unii autori consideră că varietatea de proveniență franceză este mai bogată în ulei eteric (1,85—2,25%) decît cea germană (1,0—1,95%) [1, 7]; după alți autori însă, între cele două varietăți n-ar exista diferențe remarcabile, nici în conținutul de ulei eteric, nici în calitatea lui [4b].

Toată planta conține ulei eteric, cele mai bogate părți fiind florile și vîrfurile înflorite (1—1,62% p.u.); urmează frunzele și tulpinile care

Scanned with OKEN Scanner

sînt cele mai sărace (0,02—0,08%) [4b, 7—9]. Nu s-a putut stabili o corelație între conținutul frunzelor în ulei eteric și mărimea lor sau densitatea glandelor oleifere, dar există o corelație pozitivă între conținutul în ulei eteric și numărul nodurilor și lungimea internodală [3b]. Uleiul eteric sporește treptat pînă la deplina înflorire, cînd atinge valoarea sa maximă [8]. Variația diurnă este relativ neînsemnată; la o plantă cu un conținut mediu în frunze de circa 2% s-a înregistrat o variație de 0,14—0,28% [3c], se poate totuși vorbi de un conținut minim la orele 18. Se recomandă recoltarea drogului pe la ora 10 dimineața, cînd se consideră că planta conține maximum de ulei eteric [1].

Uleiul eteric are o compoziție relativ simplă. Compușii caracteristici sînt α- și γ-terpinen [7, 10, 11], *cis*- și *trans*-tujanol-(4) (*cis* și *trans*-sabinen hidrat) [4b, 11, 12], (+)-α-terpineol [4b, 7, 10, 12, 13] și (+)-terpinenol-(4) [4b, 7, 10—12, 14] după proveniență predominînd cînd unul, cînd altul dintre acești compuși [7, 10, 11, 15]. Astfel, într-un ulei eteric de origine indiană s-au găsit drept compuși predominanți α-terpineol (26,7%) și terpinen (24,1%) [10], în uleiul de origine egipteană, terpinenol (35,1%) și *p*-cimen (27,3%) [44], iar în cel european cînd (+)-*cis*-tujanol-(4), cînd (+)-terpinenol-(4) [4b, 11]. Uleiul eteric mai poate conține: linalool [4b, 10, 12], geraniol [10], *p*-cimenol-(8), *cis*-*p*-mentenol-(2) [44] și derivați fenilpropanici ca eugenol [10, 18], carvacrol [13, 18] și chavicol [18] (mai ales cel de proveniență indiană sau egipteană). În uleiul eteric de proveniență italiană și germană nu s-au găsit nici geraniol, nici derivați fenolici [4b, 12]. Alcoolii apar mai ales liberi și numai în mică măsură esterificați (3,02—10,75%), ca acetat de linalil [4b, 12], acetat de terpenil [7], acetat de geranil sau acetat de terpinenil [44].

În majoritatea cazurilor uleiul eteric conține 36—45% hidrocarburi terpenice [4b, 16], dar s-au găsit și uleiuri eterice mai sărace [17]. Ca hidrocarburi terpenice s-au mai semnalat α-pinen, β-pinen, α-tujen, camfen, α-felandren, terpinolen, ocimen și mircen [4b, 16], β-cariofilen (2,5%) [44].

Herba conține o fracțiune lipidică, frunzele fiind mai bogate (3,40%) decît tulpinile (0,80%); s-au izolat din această fracțiune 18,2% n-triacontan, 4,6% β-sitosterol [4a]; asociați cu aceștia sînt acizii oleanolic și ursolic [19], localizați probabil în cuticulă. Ca și alte labiate, herba conține circa 2% acid rosmarinic (acid labiatenic), acid cafeic și acid clorogenic [20]. Din frunze s-au izolat o serie de derivați flavonici ca 7-β-D-diglucozida luteolinei, 7-β-D-glucozida apigeninei, 7-β-glucuronatul de diosmetină și de dinatină, precum și o flavonă nouă denumită majoranină (4′,5,7-trihidroxi-3′,6,8-metoxiflavonă) [21, 22], precum și rutină (128 mg%) [23]. S-au găsit totodată cantități considerabile de hidrochinonă [22]. Glucidele sînt reprezentate prin pentozani (8%), pectine (4,1%) [24], planteoză [25] și urme de zaharoză [26]. Acidul ascorbic, circa 173 mg% în faza de îmbobocire, scade treptat pînă la înflorire (78 mg%) [27].

Semințele. Conțin de asemenea ulei eteric, dar cu o aromă diferită de a celui din frunze și flori, de aceea se recomandă ca drogul să nu se recolteze la deplina maturitate a plantei și să fie lipsit de semințe [7]. Prin antrenare cu vapori de apă se obține din semințe circa 0,04—0,08% ulei eteric [4b, 28]. În cel de proveniență indiană a fost găsit 6,4% oci-

Scanned with OKEN Scanner

men, 6,2% Δ^3-caren, 4,2% cadinen, 4,6% β-cariofilen, 14,7% α-terpineol, 9,5% (+)-linalool, 5,4% citral şi 7,8% acetat de geranil. Uleiul eteric este relativ bogat în derivaţi fenilpropanici, 26,6% metilchavicol şi 11,2% eugenol [28]. Uleiul eteric de provenienţă europeană este bogat în terpinen-ol-(4), (40%) [4b]. Uleiul gras din seminţe conţine acizii palmitic, stearic, oleic, linolic şi linolenic (resp. 5, 5, 16, 20, şi 55% din totalul acizilor graşi) [29].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Măghiranul este o plantă termofilă care nu suportă gerurile tîrzii şi cere multă umiditate [30]. Conţinutul în ulei eteric sporeşte dacă umiditatea solului creşte de la 30 la 60% din capacitatea sa [3b] şi este pozitiv influenţat de creşterea temperaturii aerului [1, 3d]. Umbra slabă provoacă o mărire a frunzelor şi totodată o micşorare a numărului de glande oleifere, în timp ce umbrirea puternică împiedică creşterea suprafeţei frunzelor, ducînd la o uşoară îndesare a glandelor oleifere [31]. Altitudinea influenţează favorabil conţinutul plantei în ulei eteric, el putîndu-se chiar dubla dacă se trece de la şes la înălţime [9].

Pentru cultura speciei se recomandă un sol lutos, neutru, bogat în humus [32]; pH-ul solului influenţează acumularea uleiului eteric şi compoziţia sa [37]; solul alcalin, bogat în calciu, împiedică încolţirea seminţelor şi dezvoltarea plantei [3a, 34]. Rezultatele obţinute în experienţele cu îngrăşăminte sînt contradictorii [3a, 35—37]. Gunoiul de grajd, adăugat singur nu influenţează conţinutul în ulei eteric, dar pare a imprima drogului un gust amar şi neplăcut [1, 38]. Dintre îngrăşămintele minerale, azotul măreşte după unii autori [36, 37], după alţii scade sau nu influenţează [3a] conţinutul în ulei eteric, ceea ce s-ar putea explica prin observaţia că doze potrivite de îngrăşăminte azotate sînt stimulatoare, pe cînd cantităţi mari au efect contrar [34]. Azotul dat sub formă de $(NH_4)_2SO_4$ a provocat scăderea producţiei de masă verde [43]. Îngrăşămintele azotate măresc suprafaţa frunzelor şi deci numărul de peri glandulari, fără să modifice semnificativ densitatea lor şi deci procentul de ulei eteric [31]. Îngrăşămintele fosfatice în doze potrivite măresc producţia de masă verde, dar dozele prea mari o micşorează [3a]. Lipsa de potasiu din îngrăşăminte se pare că stimulează acumularea de ulei eteric [38]; adaosul acestui element a avut ca rezultat o producţie mai timpurie şi mai mare de flori [3a]. Rezultate bune s-au obţinut în experienţele cu îngrăşăminte minerale complete NPK cu care s-a obţinut cea mai bună producţie de masă verde, fără ca să fie influenţat conţinutul în ulei eteric nici la prima, nici la a doua recoltă [34, 43]. Planta este foarte sensibilă la ierbicide; toate preparatele încercate au fost toxice pentru această specie, în afară de Prometrin şi Alipur dacă administrarea s-a efectuat o săptămînă înainte de plantare [42].

Dintre substanţele care influenţează creşterea s-au experimentat hidrazida maleică (MH), clorura de N,N-dimetil-N'-(2-cloretil)-hidrazină, (CMH), acidul 2,4-D, acidul N-dimetilamino-succinic (B995), clorura de (2-cloretil)-trimetilamoniu (CCC), acidul indolilacetic (IAA) şi acidul giberelic (GA_3), în prezenţa sau absenţa kinetinei [39, 40]. Dintre sub-

Scanned with OKEN Scanner

stanțele de creștere, giberelina a avut un efect defavorabil asupra acumulării uleiului eteric, reducîndu-l la jumătate cantitate per plantă [39]; în concentrație mică CMH-ul, administrat prin pulverizare a dus la o creștere semnificativă a procentului de ulei eteric dar în concentrație mare (0,08%) a avut efectul contrar; interesantă este însă constatarea că pentru ambele concentrații, conținutul în ulei eteric a fost mai mare la recolta a doua [41]. CMH-ul influențează și conținutul în glucide, mărindu-l proporțional cu concentrația stimulatorului [41]. Procentul cel mai mare de ulei eteric în frunze s-a obținut cu MH, 2,4-D și CCC, iar în flori cu MH, B995 și 2,4-D, în ambele cazuri în absența kinetinei [40].

Bibliografie

1. E. F. HEEGER, *Pharmaz. Ind.*, 7, 373 (1940); „Handbuch der Arznei- und Gewürzpflanzenbaues", Deut. Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 472.
2. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie, 8*, 189 (1965).
3. H. SCHRÖDER, a. *Pharmazie*, **14**, 328, 408 (1959); *Herba Hung.*, **3**, 25 (1964); *Pharmazie*, b. **18**, 241 (1963); c. **24**, 421 (1966); d. *Wiss. Z. Karl-Marx Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **12**, 423 (1963).
4. G. LOSSNER, *Pharmazie*, a. **20**, 224 (1965); b. **22**, 51, 324 (1967); *Planta Med.*, **16**, 54 (1968).
5. R. POHLOUDEK-FABINI, *Pharmazie*, **7**, 505 (1952).
6. G. TÖLGYESI, *Herba Hung.*, **4**, *2*, 181 (1965).
7. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie — Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 184.
8. E. N. ABOU-ZIED, *Pharmazie*, **28**, 55 (1973).
9. S. ILIEVA și G. ZOLOTOVITCH, *Perfum. Record.*, **50**, 300 (1959).
10. V. N. VASHISTA et al., *Riechstoffe u. Aromen*, **13**, 61 (1963).
11. R. GRANGER et al., *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **57**, 446 (1975).
12. R. NICOLETTI și L. BAIOCCHI, *Ann. Chim. (Roma)*, **51**, 1265 (1961).
13. G. GRANER, *Praep. Pharm.*, **4**, 88 (1968).
14. O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.*, **350**, 168 (1906); **357**, 77 (1907).
15. A. SALEHIAN și G. NETIEN, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **33**, 329 (1973).
16. R. M. IKEDA et al., *J. Food Sci.*, **27**, 455 (1962).
17. R. E. WROLSTAD și W. G. JENNINGS, *J. Agric. Food Chem.*, **12**, 507 (1964).
18. S. DUTT, *Indian Soap J.*, **21**, 12 (1955).
19. C. H. BRIESKORN et al., *Arch. Pharm.*, **286**, 58 (1953); **287**, 305 (1954).
20. K. HERMANN, *Pharmazie*, **11**, 433 (1956); *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.*, **116**, 224 (1962).
21. W. OLECHNOWICZ-STEPIEN și E. LAMER-ZARAWSKA, *Herba Polon.*, 21, 347 (1975).
22. G. G. SUBRAMANIAN et al., *Curr. Sci.*, **41**, 202 (1972).
23. G. A. LUKOVNIKOVA, *Priklad. Biochim. Microbiol.*, **1**, 594 (1965).
24. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK și J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 362.
25. D. FRENCH et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **85**, 471 (1959).
26. Y. A. WALI și Y. M. HASSAN, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **87**, 264 (1965).
27. E. GÜNTHER et al., *Pharmazie*, **7**, 24 (1952).
28. B. DAYAL și R. M. PUROHIT, *Flavour Ind.*, **2**, 477 (1971).
29. J. E. SINSHEIMER și G. O. BREULT, *J. Pharm. Sci.*, **60**, 255 (1971).
30. E. COICIU și G. RÁCZ, „Plante medicinale și aromatice", Edit. Academiei, București, 1962, p. 383.
31. G. KOELLE, *Pharmazie*, **8**, 426 (1953).
32. E. F. HEEGER și H. SCHROEDER, *Pharmazie*, **13**, 480 (1958).
33. H. DEEL, *Bul. Soc. Chim. France*, *41*, 955 (1927).
34. L. CORNELISSEN, Dissertation, Münster, 1947.
35. J. LAMY, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **33**, 335 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

MATRICARIA CHAMOMILLA L.

Specia *Matricaria chamomilla* L. *(Chamomilla vulgaris* Koch) *(Compositae = Asteraceae)*, mușețelul, una din plantele medicinale cele mai de mult și mai larg utilizate, este o plantă ierboasă anuală, răspîndită în toată Europa centrală și meridională, în nordul Africii, Asia Mică, fiind importată și în America și Australia. Cu toate că se găsește din abundență în flora spontană ca plantă ruderală, ea se și cultivă pentru a se asigura un drog de calitate bună, specia cuprinzînd chemotaxoni de calități farmacologice variate. Regiunile producătoare și exportatoare sînt mai ales țările balcanice (Iugoslavia, România), Ungaria, Cehoslovacia, precum și R. F. Germania, R. D. Germană, U.R.S.S. ș.a.

Se recoltează inflorescențele, *Flores Chamomillae,* care se utilizează extern și intern, sub formă de tinctură, extract fluid, dar mai ales infuzie, pentru acțiunea antiinflamatoare, antiseptică și antialergică. Prin antrenare cu vapori de apă se extrage din inflorescențe un ulei eteric care, spre deosebire de majoritatea uleiurilor eterice, nu este local-iritant, ci calmant și antiflogistic.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Inflorescențele

Substanțe anorganice. Conținutul în cenușă al inflorescențelor uscate variază între 8,33—11,60% [1—4, 16], iar cel în cenușă insolubilă în HCl diluat, între 2,27—4,43% [2]. S-au identificat în cenușă elementele P, K, Si, Fe, Mg, Ca, Pb, Cu, Mo, Zn, Zr, B [5] și s-a găsit 3,8 mg% Mn [6].

Compuși organici. Datorită uleiului eteric din inflorescențe, mușețelul este o plantă aromată. Conținutul drogului în ulei eteric variază mult cu proveniența, după cum se arată în tabelul 1.

Tabelul 1

Conținutul în ulei eteric al drogului de diferite proveniențe

Țara	%	Bibliografie	Țara	%	Bibliografie
Argentina	0,52—0,83	[21]	Grecia	0,44—0,56	[8]
Cehoslovacia	0,60—1,0	[14—16]	Iugoslavia	0,37—1,2	[8—12]
Egipt	0,60—1,6	[20]	România	0,38—0,81	[2, 7]
Franța	0,31—0,78	[9, 18, 19]	Ungaria	0,16—0,84	[8, 9, 13]
R.F. Germania	0,45—1,5	[8, 9]			
R.G. Germană	0,78—1,76	[4, 9, 17, 18]			

Scanned with OKEN Scanner

Uleiul eteric este localizat în glandele oleifere de pe flori şi receptacul, florile tubuloase fiind mai bogate decît cele ligulate [22].

Proaspăt obţinut prin antrenare cu vapori de apă, uleiul eteric este de culoare albastră, mai greu ca apa, cu miros caracteristic şi gust amărui, format dintr-un număr relativ restrîns de componenţi [23, 24]. Conţine hidrocarburi monoterpenice, ca γ-terpinen, Δ^3-caren [25], mircen [4, 26], dar mai ales sesquiterpenice, ca farnesen, cadinen [4, 26, 27], calamenen, α-muurolen, α-cubeben [25] şi chamazulenă [26]. Chamazulena [28—31], considerată la început singurul component responsabil pentru acţiunea antiflogistică a uleiului eteric, nu preexistă în plantă [32, 33], decît cel mult în urme, în inflorescenţele uscate şi chiar în cele proaspete [33—35]. Precursorii chamazulenei sînt lactone sesquiterpenice din grupa guaianolidelor, compuşi incolori, neantrenabili cu vapori de apă, numiţi prochamazulene.

Au fost izolate şi caracterizate două prochamazulene: matricina [14, 36, 37] şi matricarina [36, 38]; ele sînt localizate mai ales în unii din perii glandulari de pe flori; atît pe florile tubuloase, cît şi pe cele ligulate, s-au găsit peri glandulari cu şi fără prochamazulene [39, 40]. În timpul antrenării cu vapori de apă şi în foarte mică măsură prin infuzarea drogului [41], prochamazulenele se transformă prin deschiderea inelului lactonic, pierderea restului acetil şi deshidratare, în acid chamazulencarboxilic (acid guaiazulenic) [31], care prin decarboxilare trece în chamazulenă, de culoare albastră (vezi vol. II, p. 1537).

Conţinutul inflorescenţelor în prochamazulene şi al uleiului eteric în chamazulenă, diferă foarte mult după proveniență; astfel, în uleiul eteric al drogului provenit din plante din România a fost găsit un conţinut în chamazulenă de 2,80—14,22% şi de prochamazulene în inflorescenţe (calculat în chamazulenă) de 0,014—0,103% [2, 7]; în uleiul eteric al drogului obţinut din plante din Ungaria conţinutul în chamazulenă variază între 1—1,7% [8, 127], din Iugoslavia între 1,2—14,8% [10, 12], din U.R.S.S. între 0—14,56% [42], din Argentina între 4,3—5,5% [21].

Pe lîngă hidrocarburi terpenice, uleiul eteric conţine alcooli sesquiterpenici, în primul rînd (—)-α-bisabolol [23, 26, 43, 44], mai ales sub formă izopropilidenică (85%) şi mai puţin sub formă izopropenilică (15%) [4, 37]. Bisabololul este localizat, ca şi prochamazulenele, îndeosebi în florile tubuloase [45, 46]; cantitatea de bisabolol variază de asemenea foarte mult cu provenienţa uleiului eteric, între 5—50% [47—50]; el este însoţit de oxizi ai săi [26, 37, 51, 52], cum sînt: (—)-α-bisabololoxidul A (bisabololoxid I [26]), care are în moleculă un nucleu piranic [53], (—)-α-bisabololoxidul B (bisabololoxid II [26]) cu nucleu furanic [53], (—)-α-bisabololoxidul C, compus cristalin, cu o punte eterică între C-5 şi C-9 [44] şi α-bisabolonoxid, cu structura similară cu cea a bisabololoxidului A, dar cu o grupare cetonică în locul celei hidroxilice [54, 55]. În inflorescenţe bisabololoxidul A este localizat îndeosebi în receptacul, iar bisabololoxidul B în florile tubuloase [46]. Uleiul eteric mai conţine spatulenol [55] şi un alcool sesquiterpenic similar farnesolului, cu structură încă neprecizată, pentru care a fost propusă denumirea farnesoloid [23, 26]; se găseşte localizat mai ales în florile tubu-

Scanned with OKEN Scanner

loase [45]. A fost izolat din uleiul eteric şi o aldehidă de culoare roşie, cu caracteristici de azulenă [25].

Au mai fost izolaţi din uleiul eteric derivaţi poliinici, obţinuţi mai întîi din extractul eteric al inflorescenţelor [56]; ei au structură spiro-hidrofuranică şi anume *cis*- şi *trans*-2-(butir-2-iliden)-Δ^3-dihidrofuran-(5-spiro-2′-)-tetrahidrofuran, denumiţi pe scurt spiroeteri sau en-in-dicicloeteri [24, 49, 56—58]. Cantitatea lor variază după proveniența inflorescenţelor, respectiv a uleiului eteric, forma *cis* fiind întotdeauna preponderentă [58]. Recent s-a constatat că uleiul eteric conţine şi cetona aromatică xantoxilină (6-metoxipaenol) (vol. II, p. 1414), care se suprapune în crtomatograme cu spiroeterii [25]. După date mai vechi, uleiul eteric conţine şi furfurol şi acid caprinic [32, 27].

Raportul între diferiţii componenţi ai uleiului eteric variază foarte mult nu numai după proveniență, ci chiar de la individ la individ [44, 54]. Există indivizi bogaţi, săraci şi lipsiţi de chamazulenă, precum şi bogaţi sau săraci în bisabolol, bisabololoxizi sau farnesoloid [49]. Nu s-a găsit vreo corelaţie între conţinutul inflorescenţelor în ulei eteric şi al acestuia în chamazulenă [2, 9, 10, 35]. Bisabolonoxidul a fost identificat numai în unele uleiuri eterice provenind din plantele cultivate în Turcia, România, Polonia şi Argentina [54.]. Majoritatea cercetătorilor nu au găsit vreo corelaţie între conţinutul în chamazulenă şi cel de bisabolol [44, 48, 59], unii consideră însă că ar exista o corelaţie negativă [60]; o astfel de corelaţie a fost găsită între chamazulenă, respectiv prochamazulene şi farnesoloid, probabil datorită unei înrudiri biogenetice [23, 61].

După conţinutul inflorescenţelor în bisabolol, bisabololoxizii A şi B şi prochamazulene a fost propusă clasificarea speciei în 4 chemotipuri [44] şi anume:

chemotipul A, predomină bisabololoxidul A
chemotipul B, predomină bisabololoxidul B
chemotipul C, predomină bisabololul
chemotipul D, cantităţi echivalente de bisabolol şi cei doi bisabololoxizi A şi B.

Fiecare din aceste chemotipuri poate fi la rîndul său subdivizat în taxoni bogaţi, săraci sau lipsiţi de chamazulenă [44]. Ulterior s-a obiectat însă că bisabololoxizii fiind produşi intermediari în catabolismul bisabololului, nu ar fi parametrii adecvaţi pentru caracterizarea unui chemotip [44, 49].

Cunoaşterea chemotipului unui produs comercial a devenit necesară, deoarece pe lîngă chamazulenă, o contribuţie substanţială la acţiunea antiflogistică şi antispastică a drogului şi a uleiului eteric o are bisabololul [49]. Acţiunea antiflogistică a bisabololului este considerabil mai mare decît cea a bisabololoxizilor A şi B, a bisabolonoxidului [62], a (+)-α-bisabololului şi a bisabololului racemic de sinteză [62, 63]. En-in-dicicloeterii prezenţi în drog şi în uleiul eteric, au de asemenea acţiune antiflogistică şi spasmolitică, contribuind la acţiunea generală a florilor de muşeţel [57, 64]. Pentru un drog de bună calitate se cere un conţinut de cel puţin 0,75% ulei eteric, care să conţină cel puţin 5% chamazulenă, 20—30% bisabolol şi 10% en-in-dicicloeteri [49, 65].

O contribuţie importantă la acţiunea farmacologică spasmolitică a inflorescenţelor revine flavonoidelor. Conţinutul relativ mare de flavo-

noide în inflorescențe variază puțin cu proveniența lor, fiind cuprins între 5,70 și 7,20% [23]. După polaritatea lor se pot distinge cinci grupe de flavonoide și anume: metoxiflavone (flavone lipofile) [66], hidroxiflavone, flavonmonoglicozide acetilate, flavonmonoglicozide și flavondiglicozide, care însumează vreo 20 de reprezentanți [50, 67, 68, 70, 74, 75]: apigenină [26, 69], cosmosină (apigetrină) [71, 72], apiină [73], luteolină [70, 74], luteolin-7-glucozidă, luteolin-4′-glucozidă [75], luteolin-7-ramnoglucozidă [75, 76], 6-hidroxiluteolin-7-glucozidă [75], quercetină [70, 74], 6,3-dimetoxiquercetină, 6,7-dimetoxiquercetină, 6,8-dimetoxiquercetină [137], quercimeritrină [71], rutină, hiperină [68], 6-metoxicamferol [137], patuletină, patulitrină [74], chrisosplenină, eupaletină, jaceidină [137], izoramnetină, izoramnetin-7-glucozidă [75], chrisoeriol [137], chrisoeriol-7-glucozidă [75], apigenin-7-(6''-O-acetil)-glucozidă, precum și apigenin-7-glucozide di- și tri-acetilate la glucoză [50]. Marea majoritate a flavonoidelor sînt localizate în florile tubuloase [67]; în florile ligulate s-au găsit numai apigenină și glicozide ale apigeninei [67, 77].

La acțiunea spasmolitică a inflorescențelor mai contribuie [49] cumarinele umbeliferonă și herniarină [50, 69, 78, 79], localizate mai mult în florile ligulate decît în cele tubuloase [67, 77]; aceste cumarine sînt parțial antrenabile cu vapori de apă, astfel încît se regăsesc uneori și în uleiul eteric [27, 69].

S-au identificat în inflorescențe acizi aromatici ca: anisic, cafeic, siringic și vanilinic [131].

Sînt prezente în inflorescențe glucide simple solubile [80], dar mai ales poliglucide. Mucilagiile brute, care se extrag cel mai bine cu apă la 80°C, conțin o cantitate mare de cenușă. Examenul electroforetic al mucilagului purificat, demonstrează că este unitar; are greutatea moleculară circa 4100 [5] și eliberează prin hidroliză acidă circa 21% acid galacturonic, 10% xiloză, 5% galactoză, 3% arabinoză, 2% glucoză și 2% ramnoză [5, 81, 82]. Unii autori consideră că poliglucidele solubile în apă au caracter de pectine formate din 45% acid galacturonic, 23% glucoză, 20,8% xiloză, 12,2% galactoză, 10,2% arabinoză și 5,3% ramnoză [83].

Cantitățile mici de lipide găsite în inflorescențe conțin ca acizi grași participanți acizii oleic, linoleic, cerotic, palmitic și stearic [69]. Din nesaponificabilul unei fracțiuni rășinoase au fost izolați triacontan [27, 69] și fitosteroli liberi, care apar și sub formă glicozidică [69]. Fitosteroli au fost izolați și direct din florile ligulate [77]. A fost găsită în inflorescențe o parafină (C_{29}, H_{60}, p.t. 54—55°C) [26, 69], care se regăsește uneori în uleiul eteric [26, 27], precum și carotinoida neo-β-caroten B (3,12—4,00 mg%) [84].

Inflorescențele mai conțin acizi organici, ca acizii clorogenic [50, 85], salicilic [9, 69, 86] și caprinic; acesta se antrenează cu vapori de apă împreună cu uleiul eteric [27, 32]. Colina, care se găsește în cantitate relativ mare (0,32—0,38%) (69, 87, 88], se manifestă ca principiu activ, contribuind la acțiunea farmacologică a drogului [4, 87]. A fost semnalată prezența unor vitamine, ca acid nicotinic [89], vitamină B_1 (1,154 mg%) [90] și vitamina C, în cantitate de 32,6 mg% în flori proaspete, echivalînd cu 159 mg% flori uscate [91].

Scanned with OKEN Scanner

Herba. Ea se recoltează uneori cînd este în floare, constituind după uscare drogul *Herba Chamomillae cum floribus*. Acesta conține circa 6,39% cenușă [22]. Părțile verzi ale plantei conțin cantități mici de ulei eteric (0,03—0,60% în planta uscată) [60, 131], format din farnesen, spatulenol, (—)-α-bisabolol [60], bisabololoxizi [45], urme de chamazulenă [60], precum și en-in-dicicloeterii întîlniți în inflorescențe [60], dintre care forma *cis* în cantitate de 2,0% și cea *trans* numai 0,6% [56]. S-au mai găsit în părțile verzi agliconii flavonici luteolină și izoramnetină, cumarinele herniarină și umbeliferonă, acizii aromatici anisic, siringic, vanilinic și cafeic [131]. Alți constituenți din herba uscată sînt: proteine (6,23%), lipide (1,84%) [29, 92] și vitamină C (159—369 mg% calculat pentru plantă uscată) [91].

Rădăcinile. Conțin foarte puțin ulei eteric (0,01—0,16%) [60, 131], în care predomină farnesenul [45, 131]. A fost găsit în rădăcini compusul acetilenic numit ester chamomilic (vol. II, p. 1312) în cantitate de 0,06% [56]. Acizii aromatici anisic, vanilinic, siringic și cafeic întîlniți în organele aeriene sînt prezenți și în rădăcini, dar nu au fost găsite flavone, cumarine [131], nici en-in-dicicloeteri [56].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Interesul pentru obținerea unui drog calitativ superior a făcut ca numeroase cercetări să fie axate pe cunoașterea variației ontogenetice, mai ales a conținutului inflorescențelor în ulei eteric și principii active. S-a constatat că conținutul inflorescențelor în ulei eteric crește cu dezvoltarea lor [93]. Cu privire la momentul cînd se atinge valoarea maximă, opiniile sînt neconcordante; mulți autori consideră că inflorescențele conțin un maxim de ulei eteric atunci cînd florile sînt pe jumătate deschise [9, 11, 27, 80], după alții însă cantitatea maximă s-ar atinge la completa înflorire [42, 94]); s-a mai afirmat că se pot înregistra două maxime, unul în stadiul de boboc, al doilea la deschiderea completă a florilor [95, 96]. Oscilația conținutului în ulei eteric în timpul dezvoltării inflorescențelor poate merge pînă la 100% [80].

Mușețelul înflorind toată vara, se pot obține mai multe recolte pe an. După unii autori, florile recoltate în prima parte a verii ar fi mai bogate în ulei eteric decît cele recoltate spre toamnă [22, 80, 92], dar alți autori nu au putut înregistra la 6 recoltări succesive în decurs de patru luni, diferențe în conținutul de ulei eteric și chamazulenă, deși substanța uscată a inflorescențelor a scăzut la mai puțin de jumătate [97].

În decursul dezvoltării inflorescențelor se modifică compoziția chimică a uleiului eteric. În general cantitatea de prochamazulene (resp. chamazulenă din ulei eteric) crește paralel cu sporirea uleiului eteric [35, 93, 96], iar cea a en-in-dicicloeterilor scade în timpul dezvoltării inflorescențelor [132]. Conținutul în bisabolol, bisabololoxizi și bisabolonoxid prezintă variații diferite în funcție de chemotip [96, 132]. În timpul ofilirii florilor cantitatea tuturor acestor compuși scade [96].

S-au constatat și variații diurne. Astfel, conținutul în ulei eteric al inflorescențelor prezintă maxime la 8 dimineața și între orele 14 și 17, minimele situîndu-se ziua în jurul orei 11 și noaptea între orele

23 şi 2 [98]. Conţinutul uleiului eteric în sesquiterpene (bisabolol, bisabololoxid A, bisabololoxid B, spatulenol, chamazulenă) prezintă de asemenea variaţii diurne [138]. Între variaţiile diurne ale conţinutului în ulei eteric şi cel în prochamazulene nu este o corelaţie directă; conţinutul maxim în compuşi azulenogenici s-ar situa după unii autori în orele amiezii şi la miezul nopţii [99], după alţii numai noaptea, iar un minim la amiază [100] sau spre seară [99]. Aceste date neconcordante ar putea fi explicate prin observaţia că factori climatici, ca umiditatea aerului şi a solului influenţează şi modifică ritmul diurn al acumulării uleiului eteric şi al componenţilor săi [98]. De aceea se recomandă recoltarea inflorescenţelor numai în zilele uscate, în cursul dimineţii după ce dispare roua, cînd florile ligulate au revenit la poziţia orizontală din cea aplecată din timpul nopţii. Momentul ontogenetic optim pentru recoltarea inflorescenţelor se consideră a fi atunci cînd 2—3 rînduri exterioare de flori tubuloase sînt deschise, restul de flori pînă la 50% deschizîndu-se în timpul uscării [101].

Glucidele solubile din inflorescenţe se acumulează în paralel cu uleiul eteric şi prochamazulenele, în schimb acidul ascorbic scade cu dezvoltarea inflorescenţelor [80]. Conţinutul lor în colină este maxim înainte de deplina înflorire [88].

În toate celelalte organe ale plantei conţinutul în ulei eteric este maxim în perioada înfloririi. La începutul perioadei vegetative uleiul eteric din herba conţine mai ales farnesen, spatulenol şi en-in-dicicloeteri, care reprezintă împreună 50—60% din componenţii săi; cantitatea acestor componenţi descreşte în timpul îmbobocirii, pentru a spori din nou în perioada înfloririi. Conţinutul în chamazulenă şi bisabolol variază în diferitele faze ontogenetice în funcţie de chemotipul uleiului eteric [60].

Cantitatea de N şi K din herba şi rădăcini scade începînd cu perioada formării bobocilor pînă la sfîrşitul înfloririi; în timpul înfloritului se observă o acumulare semnificativă de N şi P în inflorescenţe; în acest timp conţinutul în P şi Ca din herba şi rădăcini nu se modifică [102].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Unii autori consideră că compoziţia chimică a plantei ar fi determinată genetic şi numai puţin influenţată de factori ecologici [35, 97, 103]. În sprijinul acestei păreri se pot cita experienţe întreprinse cu acelaşi material vegetal cultivat în două regiuni diferite pedoclimatic (Ungaria şi Egipt), cînd nu s-au obţinut diferenţe semnificative în conţinutul inflorescenţelor în ulei eteric şi chamazulenă, acestea rămînînd neinfluenţate de diferenţe de temperatură între 25 şi 45°C, distanţe de semănat şi fertilizare cu N [97, 103]. Aceste constatări sînt însă contrazise de experienţe ale altor autori care au găsit că condiţiile climatice influenţează semnificativ compoziţia chimică a muşeţelului [22, 27, 98]. Astfel, în Polonia s-au înregistrat la aceeaşi varietate, cultivată trei ani consecutiv, variaţii considerabile ale conţinutului inflorescenţelor în ulei eteric, ca urmare a deosebirilor climatice de la un an la altul [98].

Scanned with OKEN Scanner

Tot ca o consecință a influenței factorilor ecologici trebuie privită observația că conținutul plantei în prochamazulene scade cu atît mai mult cu cît crește caracterul continental al climei [61]; în mușețelul crescut în Siberia nu s-au găsit prochamazulene [42]. Urmărindu-se influența climei în condiții controlate (casă de vegetație) asupra a două chemotipuri foarte diferite, s-a putut stabili, că deși spectrul componenților uleiului eteric este determinat genetic, raportul cantitativ între componenți este influențat de factori ecologici [104], biosinteza fiecărui compus fiind afectată în mod diferit de lumină, temperatură, precipitații și factori de nutriție [27].

M. chamomilla este considerată a fi o specie de zi lungă, suplimentarea iluminării avînd o influență pozitivă. Un supliment de lumină verde are un efect mai pozitiv decît unul de lumină roșie sau albastră asupra mărimii inflorescențelor și a conținutului lor în ulei eteric și chamazulenă; rezultatele cele mai bune se obțin însă la suplimentare cu lumină albă [105]. Experiențe întreprinse cu chemotipuri diferite în condiții de iluminare și temperatură dirijate, au demonstrat că acești factori influențează diferit conținutul în ulei eteric și componenții acestuia; cantitatea cea mai mare de ulei eteric s-a înregistrat în toate cazurile la zi lungă (18 ore iluminare). Iluminarea timp de 13 ore zilnic la temperatură constantă de 24°C, a determinat la chemotipul la care predomină în uleiul eteric bisabololul (40—55%) și chemazulena (20—30%), bisabololoxizii găsindu-se numai în urme, o creștere a acestora din urmă în detrimentul bisabololului, totodată chamazulena fiind influențată pozitiv. Chemotipul în care predomină bisabololoxizii (35—60%) a reacționat invers, a crescut bisabololul în detrimentul oxizilor lui; enin-dicicloeterii sînt influențați diferit, în funcție de chemotip și gradul de iluminare [104]. Flavonoidele variază numai puțin sub influența condițiilor experimentale [54, 104].

Mușețelul suportă bine temperaturi scăzute, aria lui de răspîndire ajungînd în nord pînă la latitudinea de 63° 45' [22]. Experiențe efectuate în fitotron pentru cunoașterea efectului zilelor de primăvară cu temperaturi scăzute pînă la îngheț, au demonstrat că zilele reci nu diminuează producția de inflorescențe, nu se modifică conținutul uleiului eteric în bisabolol și chamazulenă, crește semnificativ cel în bisabololoxid A, iar farnesenul manifestă tendință de scădere [97]. Temperatura optimă pentru dezvoltarea plantei și acumularea uleiului eteric este, după unii autori, 19—21°C [106], după cei mai mulți însă, 20—25°C; temperaturi mai ridicate provoacă pierderi de ulei eteric prin evaporare [27, 98]. O populație de mușețel din R. F. Germania și R. D. Germană, cultivată în zona lacului Tanganica la altitudine de 1 600—1 900 m, s-a dezvoltat bine, dar a avut un conținut mic în ulei eteric [22].

Mușețelul necesită umiditate la rădăcini [22], cea optimă fiind 60—70% din capacitatea solului [106]. Producția de inflorescențe fiind mult influențată de cantitatea de precipitații din perioada de creștere și înflorire (aprilie—mai), a fost cercetat efectul irigării efectuate în această perioadă. S-a constatat că efectul este corelat și cu anotimpul însămînțării, producția cea mai mare de inflorescențe obținîndu-se de la cultura semănată toamna și irigată primăvara, cînd și conținutul în

ulei eteric şi chamazulenă a fost ceva mai mare decît în alte condiţii de semănat şi irigat [10, 107].

Cu toate că creşte pe soluri de diferite pH-uri, muşeţelul preferă cel cuprins între 7,3 şi 8,1 [22]; atunci cînd se dezvoltă pe soluri saline formează un ecotip bogat în ulei eteric, în care predomină bisabololul şi farnesoloidul, chamazulena găsindu-se în cantitate mai mică [61, 133].

Spaţiul de nutriţie nu are influenţă asupra conţinutului în principii active [108, 109]; la culturi cu 1,6 şi 5,3 plante pe m.p. nu s-au observat deosebiri în conţinutul de ulei eteric şi chamazulenă [97].

În problema cunoaşterii acţiunii îngrăşămintelor rezultatele experimentale sînt concordante cu privire la producţia de inflorescenţe, respectiv la randamentul în ulei eteric la ha. Încă cercetări mai vechi indicaseră că dezvoltarea bună a plantei cere un sol bine aprovizionat cu N şi K [22, 114], un exces de P fiind însă dăunător [22, 112]. Randamentul în masă verde uscată şi inflorescenţe este pozitiv influenţat mai ales de fertilizarea minerală completă NPK; NP este mai eficient decît NK; un efect mai slab s-a obţinut cu P şi K administrate separat sau împreună. Adaosul de Ca la NPK măreşte semnificativ producţia de inflorescenţe [102]. Dintre diferitele forme de azot, $(NH_4)_2SO_4$ a dat rezultatele cele mai bune [106]. În India s-au obţinut pe soluri sărături, alcaline, rezultate satisfăcătoare prin fertilizare cu N şi P [115].

Mai puţin convergente sînt rezultatele cercetărilor privind efectul îngrăşămintelor minerale asupra cantităţii şi compoziţiei uleiului eteric din inflorescenţe. Primele investigaţii au arătat că inflorescenţele plantelor crescute pe sol bine aprovizionat cu K sînt mai bogate în ulei eteric în comparaţie cu cele de pe soluri sărace în acest element [22, 86]. Aceasta explică sporul de ulei eteric înregistrat la administrarea de K [92]. Neconcordante sînt rapoartele asupra efectului produs de N, P şi complexul NPK. Unele experienţe în care fertilizarea s-a făcut cu doze crescînde de N (71—214 kg/ha) nu au dus la creşterea conţinutului de ulei eteric şi de chamazulenă [97, 109, 110]; alţi cercetători au comunicat însă că doze potrivite de N au influenţat pozitiv acumularea de ulei eteric, constatare făcută atît în experienţe cu vase de vegetaţie [111], cît şi în culturi de cîmp [92, 116], dar în experienţele cu vase de vegetaţie s-a semnalat o diminuare a prochamazulenelor la adăugare de N, ca şi de P [111]. Contradictorii sînt de asemenea comunicările asupra efectului produs de îngrăşăminte minerale complete N, P, K, unii autori afirmînd că fertilizarea cu NPK duce la rezultate pozitive privind acumularea de ulei eteric [22, 112—114], alţi autori susţinînd că administrarea de NPK în diferite rapoarte nu influenţează conţinutul în ulei eteric şi prochamazulene [109].

În experienţe întreprinse în ţara noastră, administrarea de gunoi de grajd fără alte suplimentări, a determinat un spor al producţiei de inflorescenţe, dar o scădere a conţinutului lor în ulei eteric [114]; suplimentarea cu îngrăşăminte minerale a influenţat în unele cazuri pozitiv atît conţinutul inflorescenţelor în ulei eteric cît şi a chamazulenelor [114], în altele a rămas fără efect [108, 117].

Ierbicidarea culturilor de muşeţel este o problemă dificilă, specia fiind la rîndul ei buruiană în numeroase culturi. Dintre numeroase preparate cu proprietăţi ierbicidale experimentate în cîmp, rezultatele cele

Scanned with OKEN Scanner

mai bune s-au obținut cu Probanil (Chloropham + Propazin), care nu a manifestat fitotoxicitate față de mușețel [118]. În general nu s-au constatat efecte negative asupra conținutului inflorescențelor în ulei eteric, decît în cazuri cînd unele ierbicide au fost aplicate în doze mai mari [44, 119]; s-au observat, în unele cazuri, modificări în compoziția uleiului eteric [63, 131b]. Efect ierbicidal bun în culturile de mușețel, în special contra dicotiledonatelor, s-a obținut și cu 2,4-D-Na, conținutul în ulei eteric rămînînd nemodificat sau fiind chiar mărit față de control [120].

Aplicat ca stimulator de creștere 2,4-D a determinat o mărire a greutății inflorescențelor și a conținutului lor în ulei eteric [124]. A fost cercetată influența altor stimulatori de creștere. Aplicat în stadiul premergător înfloritului, acidul giberelic a provocat o creștere a numărului și mărimii inflorescențelor, fără să fie afectat conținutul lor în ulei eteric [122]. Tratamentul cu Cycocel (clorură de 2-cloretiltrimetilamoniu) a redus înălțimea plantelor, a mărit însă producția de inflorescențe, conținutul lor în ulei eteric și conținutul acestuia în chamazulenă, efectul fiind proporțional cu doza (2,5—15,0 mg% în apă) [123]. Stropirea plantelor cu chinoline (NCH sau DCH 0,01%) a mărit producția de flori și conținutul în ulei eteric și chamazulene [136].

Plantele care au crescut pe terenuri contaminate cu antidăunători, aplicate unor culturi premergătoare, pot acumula cantități apreciabile din aceste substanțe. S-au găsit de ex. în unele probe de *Flores Chamomillae* pînă la 59 μg% DDT, cantitate care nu depășește însă limita tolerabilă stabilită de FAO, pentru produse alimentare [121].

Ameliorarea. Întrucît conținutul mușețelului în principii active, cum sînt cele din uleiul eteric, este o caracteristică ereditară, ameliorarea se poate face prin selecție [125]. Existența în cadrul speciei a chemotaxonilor este dealtfel și cauza unor delimitări geografice de populații diferite; conținutul plantelor din flora spontană este uneori diferit chiar în regiuni învecinate [2, 7, 12, 61].

Prin selecție se pot crea linii de tip prochamazulenă *(chemoculta prochamazulena),* de tip bisabolol, tip farnesoloid ș.a. [23]. Este însă regretabil că nu s-a găsit o corelație între compușii chimici determinați ereditar și vreun caracter morfologic [125]. În acest context este de mare ajutor pentru selecție metoda de vizualizare cu vapori de brom a prezenței prochamazulenelor în perii glandulari, care dă rezultate bine corelate cu cele obținute prin dozarea chamazulenei după antrenare cu vapori de apă [39].

Poliploidizarea are un efect pozitiv asupra conținutului inflorescențelor în ulei eteric și prochamazulene [23, 126, 135]. Uleiul eteric al poliploizilor obținuți cu colchicină este mai bogat în oxizi ai bisabololului, și mai sărac în bisabolol decît cel al diploizilor [23]. Prin provocarea poliploidiei cu colchicină, urmată de selecție, au fost create, în diferite țări, soiuri mai productive, cu flori mari și mai bogate în ulei eteric, și anume: în R. D. Germană soiul Bodegold din Quedlinburg [22, 126, 127], în Cehoslovacia, *Chamomilla Bohemica* [15, 127, 128] și Kosice [134], în Polonia, Zloty [94], în Ungaria trei linii A, B și C cu drogul conținînd 1,00—1,24% ulei eteric și 17—18% chamazulene [127].

Existența mai multor chemotipuri [44, 49, 104, 129] a permis efectuarea de hibridări între clone de chemotipuri diferite; astfel, prin în-

crucişarea liberă între o clonă cu conţinut mare în chamazulenă şi bisabolol, lipsită de bisabolonoxid şi cu urme de bisabololoxizi şi o clonă fără chamazulenă şi bisabolol, dar bogată în bisabolonoxid şi cu cantităţi mai mici de bisabololoxizi s-a obţinut o populaţie cu 46% din primul tip de clonă, 34,50% din al doilea tip de clonă şi 19,50% indivizi cu conţinut mare de bisabololoxizi [130]; încrucişarea liberă între prima clonă şi o clonă bogată în chamazulenă şi bisabololoxizi, dar săracă în bisabolol şi bisabolonoxid a dat o populaţie cu peste 50% indivizi de primul tip de clonă [130].

Bibliografie

1. L. W. WINKLER, *Chem. Zentralhalle*, **73**, 613 (1932).
2. A. IURACEC, *Farmacia*, **7**, 473 (1959); *Pharmazie*, **15**, 500 (1960).
3. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, *8*, 189 (1965).
4. M. LUCKNER et al., *Pharmazie*, **21**, 620 (1966).
5. H. JANECKE şi W. KEHR, *Planta Med.*, **10**, 60 (1962); *Arch. Pharm.*, 295, 182 (1962); *Pharm. Ztg.*, **107**, 432, 640 (1962).
6. K. KÜHN, *Deut. Apoth. Ztg.*, **92**, 800 (1952).
7. A. IURACEC et al., *Farmacia*, **6**, 517 (1958); **8**, 579 (1960).
8. H. WILL, *Deut. Apoth. Ztg.*, **49**, 92 (1934); **53**, 1479 (1938).
9. F. AUSTER şi J. SCHÄFER, „Arzneipflanzen", Lieferung 15, Leipzig, 1958.
10. B. JANACKOVIĆ, *Lekov. Sirov.*, **3**, 143, (1957); **6**, 49 (1968); *Arch. Farm. Beograd*, **5**, 291 (1964).
11. I. TUCAKOV, *Materiae Veget.*, **2**, 215 (1957); *Riechstoffe u. Aromen*, **9**, 287 (1959).
12. B. MILOJEVIC, *Deut. Apoth. Ztg.*, **112**, 1476 (1972).
13. P. ROM, *Pharm. Post.*, **66**, 109 (1933).
14. Z. BLAZEK et al., *Pharmazie*, **9**, 1005 (1954).
15. M. CHLADEK şi A. MESTENHAUSER, *Pharmazie*, **13**, 297 (1958).
16. Z. BLAZEK şi F. STARY, *Pharmazie*, **16**, 477 (1961).
17. B. SCHMITZ, *Deut. Apoth. Ztg.*, **93**, 564 (1953).
18. A. GRAHLE, *Deut. Apoth. Ztg.*, **96**, 538 (1956).
19. H. KAISER şi H. FREY, *Deut. Apoth. Ztg.*, **53**, 1385, 1402 (1938); **54**, 882 (1939).
20. I. FAHMI şi A. HAMIDI, *Egypt. Pharm. Bull.*, **42**, 195 (1960).
21. L. Z. PADULA et al., *Planta Med.*, **30**, 273 (1976).
22. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei u. Gewürzpflanzenbaues", Dent. Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 488.
23. E. TYIHAK et al., *Pharmazie*, **17**, 301 (1962); *Herba Hung.*, **2**, 171 (1963).
24. J. S. PIQUET et al., *Pharm. Weekbl.*, **105**, 329 (1970).
25. O. MOTL şi M. REPCAK, *Planta Med.*, **36**, 272 (1979).
26. F. SORM et al., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **16**, 626 (1951); **18**, 500 (1953); **18**, 527 (1953); *Chem. Listy*, **46**, 308 (1952).
27. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 649.
28. L. RUZICKA şi E. A. RUDOLPH, *Helv. Chim. Acta*, **9**, 118 (1926).
29. A. MEISELS şi A. WEIZMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3865 (1953).
30. J. NOVÁK et al., *Chem. Listy*, **48**, 1648 (1954).
31. E. SZAHL, *Pharm. Ztg.*, **102**, 287 (1957); *Naturwiss.*, **39**, 551 (1952); **41**, 257 (1954); *Chem. Ber.*, **87**, 202, 505, 1626 (1954).
32. S. RUHEMAN şi K. LEWY, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 2459, 2463 (1927).
33. K. KOCH, *Arch. Pharm.*, **280**, 424 (1942).
34. U. BOGS şi J. MEINHARD, *Pharmazie*, **10**, 653 (1955).
35. H. KAISER şi G. HASENMAIER, *Arch. Pharm.*, **287**, 503 (1954); **289**, 681 (1956).
36. Z. CEKAN et al., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **19**, 798 (1954); **22**, 7921 (1957); **24**, 1554 (1959); *Chem. and Ind.*, **1954**, 604; **1956**, 1234.
37. V. HEROUT et al., *Chem. Listy*, **48**, 1071 (1948); **51**, 756 (1957).
38. E. H. WHITE et al., *Tetrahedron*, **25**, 2099 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

MELISSA OFFICINALIS L.

Specia *Melissa officinalis* L. *(Labiatae = Lamiaceae)*, roinița, plantă ierboasă, perenă, originară probabil din orient, este răspîndită în regiunea mediteraneană, pînă în sudul Alpilor. Se cultivă în Europa centrală, meridională și orientală, precum și în Asia și America de Nord. Este cunoscută și utilizată încă din antichitate pentru acțiunea sa stomahică, antispastică, carminativă și aromatizantă. Se recoltează frunzele, *Folium Melissae*, sau herba, care se utilizează mai ales pentru obținerea uleiului eteric, *Aetheroleum Melissae*, utilizat mai rar în medicină pentru acțiunea sa sedativă centrală, dar apreciat în industria parfumurilor pentru mirosul său plăcut.

Specia este una din cele mai apreciate plante melifere, fiind foarte bogată în nectar și mult căutată de albine.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele și herba

Substanțe anorganice. Frunzele uscate conțin 9,37—13,57%, în medie 11,46% cenușă [1]. În herba s-au găsit numai 6,2% cenușă, din care 5% insolubilă în acid clorhidric diluat; ea conține Fe și Al [2]. Cercetări asupra radioactivității cenușei au arătat că principalul constituent radioactiv este ^{40}K [3]. Frunzele conțin silice în cantitate mică comparativ cu alte droguri [4, 5].

Compuși organici. Specia este o plantă aromată, dar cu un conținut foarte mic în ulei eteric. Din frunze sau herba proaspete, se obține 0,05—0,15% [6, 7], iar din planta uscată 0,10—0,35% ulei eteric [2, 6, 8, 10—16], care conține aldehide terpenice (32—42%) [6], în special citral sub formă de amestec al celor doi izomeri *cis* și *trans*, geranial și neral; mai conține citronelal [6, 17—19], alcooli terpenici, ca geraniol, linalool, citronelol, octen-3-ol-1. În total în uleiul eteric se găsesc circa 81,5% compuși oxigenați și 18,5% hidrocarburi terpenice [19]. Se semnalează varietăți de cultură care conțin pînă la 80% citral, circa 15% geraniol și foarte puține hidrocarburi terpenice [42]. Dintre acestea din urmă s-au identificat pinen, limonen, *trans*-β-ocimen, *cis*-β-ocimen, α-cubeben, copaen, β-burbonen și cariofilen [6, 19, 20]. Cercetări mai noi au stabilit că citronelalul din uleiul eteric genuin se transformă în timpul extragerii, în proporție mare, în artefacte, în primul rînd în (—)-izopulegol, însoțit de neoizopulegol, izoizopulegol și metilcitronelal [19].

La acțiunea farmacologică a drogului contribuie, pe lîngă uleiul eteric, o serie de compuși fenilpropanici (acizi, flavonoide, taninuri). Din-

Scanned with OKEN Scanner

tre acizii fenolici s-au identificat acizii cafeic (1,62%), clorogenic (1,93%), protocatechic şi rosmarinic (acid labiatenic) [12, 21]. Flavonidele, dintre care s-au caracterizat 7-glucozida luteolinei şi ramnazina, se găsesc în cantităţi extrem de mici (0,0002% şi respectiv 0,006%) [22].

Taninurile găsite în frunze în cantitate de 3—6% [23, 24, 25], au trezit interes prin acţiunea lor antivirală [26—30]; izolate, ele s-au dovedit active *in vitro* prin testul hemaglutinării faţă de virusul mumsului, al malariei Newcastle, a parainfluenţei 1, 2 şi 3 etc. [27]. Taninurile nu par să fie de tip condensat [21]. În extractul de plantă se mai găseşte un component cu proprietăţi de polifenol, care are de asemenea acţiune antivirală [5, 30]. Este interesant de remarcat că şi frunzele altor specii din familia *Labiatae*, ca *Salvia cypria, Origanum majorana, Thymus vulgaris, Hyssopus officinalis*, au manifestat oarecare acţiune antivirală faţă de virusul *Herpes simplex*, dar nici a uneia nu este aşa de puternică ca a frunzelor de *Melissa officinalis;* se presupune că toate aceste specii conţin un tanin comun [30].

Se găsesc în herba triterpene din seria oleanan, ursan şi lupan, în cantitate de circa 0,85% [31]. Acizii ursolic şi oleanolic împreună formează circa 94% din totalul de derivaţi triterpenici, pe lîngă care s-au mai izolat acizii: pomolic (19α-hidroxiursolic), 29-hidroxioleanolic, 2α- şi 2β-hidroxioleanolic şi 2α-hidroxiursolic [31]. Derivaţii triterpenici sînt inegal repartizaţi în diferitele părţi ale plantei, florile fiind cele mai bogate, urmate de frunze şi de tulpini (0,54%, 0,26%, respectiv 0,20% acid ursolic) [32].

Drogul conţine circa 12% mucilagii, care dau prin hidroliză glucoză, xiloză, ramnoză şi acid galacturonic [33]. Principala glucidă de rezervă este planteoza, însoţită de zaharoză şi de o altă oligoglucidă nereducătoare, neidentificată [34].

S-au mai izolat din herba un compus cristalizat neidentificat, cu gust amar (1,8 mg%), acid succinic [24], oxalaţi [4] şi *o*-fenolaze [21].

Rădăcinile. Conţin derivaţi triterpenici în cantitate de circa 0,24%. Principala triterpenoidă este acidul betulinic (93% din total) pe lîngă care s-au mai izolat betulina şi acizii 2α- şi 2β-hidroxioleanolic şi 2α-hidroxiursolic. Spre deosebire de partea aeriană, rădăcinile sînt lipsite de acizii ursolic şi oleanolic [31].

Seminţele. Conţin ulei gras bogat în acizi nesaturaţi: 58% acid linolenic, 29% acid linoleic şi 6% acid oleic, iar dintre acizii saturaţi, 5,1% acid palmitic şi 2,1% acid stearic (din totalul acizilor) [35]. S-a mai găsit planteoză [34].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

În frunze conţinutul în ulei eteric variază în funcţie de vîrsta acestora, cele mai bogate fiind cele tinere din vîrful plantei (0,14—0,29% p.u. faţă de numai 0,07—0,10% în cele mature) [9, 19]. Conţinutul variază de asemenea în decursul perioadei de vegetaţie, dar constatările diferiţilor cercetători sînt contradictorii; după unii autori, uleiul eteric sporeşte treptat şi devine maxim la îmbobocire, deci înainte de înflorire [6, 9, 11, 14,

Scanned with OKEN Scanner

36], pentru ca în plină floare să scadă [6, 16]; după alți autori, maximul se înregistrează la completa înflorire, conținutul crescînd de la 0,26% în fază de îmbobocire, la 0,42% [37]; cantitatea maximă s-ar menține și după ofilirea florilor [16]. Din cauza acestor rezultate contradictorii diferă recomandările pentru recoltarea frunzelor; după unii autori, recoltarea lor trebuie să se facă înainte de înflorire, după alții, în timpul înfloririi. În vederea utilizării plantei ca aromatizant, se recomandă evitarea recoltării vîrfurilor înflorite, mirosul florilor fiind mai puțin agreabil decît cel al frunzelor [10]. Frunzele recoltate în septembrie, cînd planta începe să se ofilească, conțin numai jumătate din cantitatea de ulei eteric pe care au avut-o în iulie, în plină floare [9, 37]; totuși, sînt mai bogate decît în luna mai (0,15% și respectiv 0,05%) [7]. Un conținut foarte mare în ulei eteric s-a găsit însă în plantele regenerate în luna septembrie (0,295—0,355%) [9].

Componența uleiului eteric variază de asemenea în decursul ontogenezei [19], dar rezultatele obținute de diverși cercetători nu sînt lipsite de contradicții nici cu privire la această problemă; după unii, conținutul uleiului eteric în citral este maxim în stadiul de îmbobocire [11], după alții, ar spori de la 9,36% la 20,73%, cu un maxim la sfîrșitul creșterii plantei [37]. Pe măsură ce frunzele îmbătrînesc, crește procentul de citronelal în detrimentul citralului [19]. Conținutul în ulei eteric al plantei prezintă și variație diurnă [13].

Taninurile urmează și ele o curbă de variație în decursul dezvoltării plantei, cu un maxim în perioada înmuguririi. S-a afirmat că taninurile ar spori în timpul uscării frunzelor [25].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Atît solul cît și clima influențează acumularea de ulei eteric în plantă [38—40]. Irigarea din belșug este favorabilă atît creșterii plantei cît și conținutului în ulei eteric [16]. Căldura și insolația favorizează acumularea de ulei eteric. Frunzele de pe ramurile laterale, recoltate vara tîrziu (august), care au fost deci expuse la temperatură și insolație mai mare, au avut un conținut mult mai mare în ulei eteric (0,33—0,35%) decît cele cu aceeași expoziție la soare recoltate înainte de înflorire (0,09—0,128%) [36]. Totodată s-a făcut observația că locurile umbroase și umede influențează negativ aroma drogului [10]. Este recomandată însă recoltarea frunzelor după zile răcoroase și înnorate, deoarece în timpul zilelor calde și însorite conținutul în ulei eteric ar scădea [39].

Specia este sensibilă la lipsa de Ca din sol; deficitul de K din sol determină o creștere în conținutul de ulei eteric, iar deficitul de P este corelat cu apariția unei colorații roșietice a frunzelor [41].

În frunzele infectate cu *Septoria melissae* Desm. *(Phleospora melissae* Parisi) scade conținutul în ulei eteric [17] și în polifenoli simpli, dar crește cel în taninuri [25].

Bibliografie

1. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, 8, 189 (1965).
2. H. M. BURLAGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 38 (1931); *J. Amer. Pharm. Assoc. Sci Ed.*, 20, 33 (1940).

Scanned with OKEN Scanner

3. T. PELCZAR, *Acta Polon. Pharm.*, **23**, 129 (1966).
4. P. DUQUENOIS, *Ann. Pharm. Franc.*, **5**, 155 (1947).
5. I. MORELLI, *Boll. Chim. Farm.*, **116**, 334 (1977).
6. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 151.
7. S. KAPETANOVIC și S. DUGUMOVIC, *Acta Pharm. Jugosl.*, **18**, 127 (1968).
8. A. CHIRIS, *Parfums, France*, **2**, 152 (1924).
9. B. BORKOWSKI și D. STYRYLSKA, *Acta Polon. Pharm.*, **11**, 153 (1954).
10. E. F. HEEGER, *Pharmaz. Ind.*, **7**, 373 (1940); „Handbuch des Arznei- und Gewürzpflanzenbaues", Deut. Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 505.
11. Z. BLAZEK și A. SUCHAR, *Pharmazie*, **11**, 671 (1956).
12. B. BORKOWSKI et al., *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **17**, 45 (1965).
13. M. SMODLAKA și M. SEKULIC, *Arch. Farm. Beograd*, **2**, 65 (1957).
14. V. DIM-ZAJEK, *Glasnik*, **4**, 117 (1948).
15. W. RASZEJOWA, *Biul. Naukowy*, **1**, 116 (1955).
16. V. SRB et al., *Cesk. Farm.*, **9**, 49, 55 (1960).
17. R. SALGUES, *Rev. Gen. Sci.*, **52**, 35, (1942).
18. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. III, 1949, p. 395.
19. F. W. HEFENDEHL, *Planta Med.*, **15**, 121 (1967); *Arch. Pharm.*, **303**, 345 (1970).
20. H. WAGNER și I. SPRINGMEYER, *Deut. Apoth. Ztg.*, **113**, 1159 (1973).
21. K. HERRMANN, *Pharmazie*, **8**, 853 (1953); *Arch. Pharm.*, **287**, 142 (1954); **293**, 1043 (1960).
22. H. THIEME și C. KITZE, *Pharmazie*, **28**, 69 (1973).
23. H. VOLLMER, *Naunyn Schmied. Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **176**, 207 (1934).
24. G. SCHENCK și C. H. BRIESKORN, *Arch. Pharm.*, **282**, 1 (1944).
25. M. FELKLOVA et al., *Cesk. Farm.*, **18**, 457 (1969).
26. E. TUBARO, *Boll. Chim. Farm.*, **104**, 272 (1965).
27. L. S. KUCERA, și E. C. HERRMANN jr., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **124**, 865 (1967).
28. R. A. Cohen et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **117**, 431 (1964).
29. L. S. KUCERA et al., *Ann. New York Acad. Sci.*, **130**, 474 (1965).
30. E. C. HERRMANN și L. S. KUCERA, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **124**, 869, 874 (1967).
31. C. H. BRIESKORN și W. KRAUSE, *Arch. Pharm.*, **307**, 603 (1974).
32. C. H. BRIESKORN et al., *Arch. Pharm.*, **285**, 290 (1952).
33. E. DOMBROWICZ și B. BRODA, *Farm. Polska*, **29**, 163 (1973).
34. D. FRENCH et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **85**, 471 (1959).
35. J. M. HAGEMANN et al., *Lipids*, **2**, 371 (1967).
36. W. CZABAJSKA, *Wiss. Z. Karl-Marx Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **14**, 423 (1965).
37. A. V. KRYZHANASKAYA, *Sb. Nauch. Rab. Aspir. Kishinev. Gos. Univ.*, **1963**, 130.
38. E. F. HEEGER și C. ROSENTHAL, *Pharmazie*, **4**, 380 (1949).
39. O. DAFERT et al., *Sci. Pharm.*, **6**, 45 (1935).
40. F. SONNTAG și G. KUHLMANN, *Pharm. Ztg.*, **85**, 190 (1949).
41. M. G. ALONSO, *Farmacognosia (Madrid)*, **15**, 3 (1955).
42. N. S. MASAKOVA et al., *Planta Med.*, **36**, 274 (1979).

Scanned with OKEN Scanner

MENTHA PIPERITA L.

Genul *Mentha (Labiatae=Lamiaceae)* cuprinde numeroase specii, subspecii și varietăți care se hibridează ușor între ele, ceea ce face ca acest grup de plante să prezinte o mare complexitate, iar sistematizarea lui să fie foarte dificilă. Dintre toate speciile genului cea mai importantă este *Mentha piperita* L., care este de fapt un dublu hibrid între *M. aquatica* L. și *M. viridis* L. *(M. spicata* (L.) Huds.), aceasta din urmă fiind la rîndul ei un hibrid între *M. longifolia* (L.) Huds. *(M. silvestris* L.) și *M. rotundifolia* (L.) Huds.

M. piperita, menta sau izma, a fost descrisă pentru prima oară la sfîrșitul secolului al XVII-lea, cînd a fost descoperită ca hibrid apărut spontan în Marea Britanie, la Mitcham. Deși se pare că acest hibrid s-a format și în alte regiuni din Europa (bazinul mediteranean), culturile de mentă, răspîndite azi în toate continentele, se consideră că provin prin înmulțire vegetativă, din hibridul apărut în Marea Britanie [1, 2]. Intregul gen *Mentha* este deosebit de polimorf. Specia *M. piperita* prezintă două subspecii: ssp. *eupiperita* Briq., care se apropie morfologic mai mult de *M. viridis* L. și ssp. *citrata* (Ehrh.) Briq., apropiată mai mult de *M. aquatica* L. În cultură se găsește mai ales ssp. *eupiperita* Briq. var. *officinalis* Sole. (var *officinalis* Briq.), care prezintă două forme: f. *rubescens* Camus (black mint), cu tulpina și nervurile frunzelor de culoare roșu-violet și flori violacee (cum este soiul Mitcham), și f. *pallescens* Camus (white mint), cu tulpini și nervuri de culoare verde și flori albe (cum sînt soiurile Pfalz și de Turingia) [1, 3]. În România se cultivă cu precădere *M. piperita* L. ssp. *eupiperita* Briq. var. *officinalis* Sole., f. *rubescens* Camus.

Se recoltează frunzele *(Folium Menthae piperitae)* precum și partea aeriană *(Herba Menthae piperitae),* aceasta din urmă servind îndeosebi la extragerea uleiului eteric prin antrenare cu vapori de apă. Atît frunzele și herba, cît și uleiul eteric, au acțiune stomahică, carminativă, antivomitivă, coleretică și ușor spasmolitică; frunzele sînt utilizate ca ceai și pentru aroma plăcută. Uleiul eteric găsește largă întrebuințare în industria cosmetică, mai ales la prepararea apelor de gură și a pastelor de dinți, precum și în industria lichiorurilor. Mentolul, componentul principal al uleiului eteric, folosit de asemenea în terapeutică și în industria cosmetică, se obține în primul rînd din uleiul eteric al speciei *M. arvensis* L. var. *piperascens* Malinvaud, cultivată îndeosebi în Japonia (mentă japoneză), care este mult mai bogat în mentol decît cel de *M. piperita.*

Reziduurile de plantă care rămîn după antrenarea cu vapori de apă a uleiului eteric, pot fi folosite la furajarea animalelor sau la compostare cu gunoi de grajd. Menta este totodată o plantă meliferă, foarte frecventată de albine.

Scanned with OKEN Scanner

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Frunzele şi herba

Substanţe anorganice. Frunzele proaspete, recoltate înaintea înfloririi au un conţinut în apă de circa 70%, cele din timpul înfloririi în jur de 73% [63]. Frunzele uscate conţin 6,49—13,53% [4—7], în medie 10,35% cenuşă [2, 7]. Herba este ceva mai bogată în cenuşă (15,0—16,75%) [8]. β-Radioactivitatea cenuşei, care se datoreşte în primul rînd izotopului ^{40}K, este relativ mare în comparaţie cu a altor plante medicinale [9].

Ca elemente s-au găsit în frunzele uscate: 2,14% K, 1,03—1,16% Ca, 0,34% P, 0,29% Mg, 0,034—0,075% Na, 17,2—95,5 mg% Fe, 4,5—23,15 mg% Mn, 2,3—3,2 mg% Zn, 1,7 mg% B, 0,66—0,91 mg% Cu, 0,027—0,078 mg% Mo [10—12].

Compuşi organici. Frunzele conţin, ca şi toate părţile verzi ale plantei, ulei eteric, localizat în glandele oleifere. Repartizarea acestora şi deci conţinutul în ulei eteric, diferă nu numai după organe, ci şi după locul lor de inserţie; cu cît frunzele se găsesc inserate mai sus pe ramuri şi tulpini, fiind deci mai tinere, cu atît sînt mai bogate în ulei eteric [13—17]; după unii autori, frunzele superioare conţin cu 270% mai mult ulei eteric decît cele inferioare [18]. În general, conţinutul în ulei eteric al frunzelor variază între 0,1—0,3% p.p. şi 0,20—3,60% p.u. [1, 19]. Dacă herba tăiată la 10 cm de sus conţine 2,25% ulei eteric, cea tăiată la 30 cm conţine numai 1,75% [20]; tulpina este cu atît mai săracă în ulei eteric cu cît este mai groasă (0,08—0,20%) [21, 22]. Din cauza acestor inegalităţi în repartizarea uleiului eteric pe organe şi nivel de inserţie, unii autori au găsit că herba are practic acelaşi conţinut în ulei eteric ca şi frunzele [20], alţi autori considerînd că este ceva mai săracă decît frunzele [6].

Conţinutul în ulei eteric diferă şi după varietate şi forme. Se admite că f. *rubescens* (menta de Mitcham) ar fi mai bogată în ulei eteric decît f. *pallescens* (menta de Pfalz) [16, 22]. La aceeaşi varietate şi formă se constată deosebiri şi după proveniență (ţară sau regiune de cultură) [1, 19, 23]. În România, conţinutul în ulei eteric variază între 0,20—2,24% p.p. [24] şi 0,5—3,2% p.u. [25, 26].

Componenţii principali ai uleiului eteric sînt (—)-mentolul şi (—)-mentona. Mentolul se găseşte în parte esterificat, mai ales ca acetat şi izovalerianat de mentil [27—30]; este însoţit de mici cantităţi de izomeri şi anume (+)-izomentol (0,33—1,25%) [27, 31], (+)-neomentol (circa 3%) [27—30] şi (+)-neoizomentol (sub 1%) [27, 28], în parte esterificaţi ca acetat de neomentil [30] şi acetat de neoizomentil [32, 33]. (—)-Mentolul şi (+)-neomentolul au fost găsiţi mai recent în frunze şi sub formă de β-D-glucozidă [34, 35]. (—)-Mentona este şi ea însoţită de mici cantităţi (1,0—1,24%) de (+)-izomentonă [27, 30, 31] şi cîteodată de (+)-mentonă [36].

Conţinutul uleiului eteric în mentol, mentonă şi esteri ai mentolului depinde de soi, proveniență, moment de recoltare şi condiţii climatice. Raportul între aceşti componenţi determină în mare măsură calitatea uleiului eteric, care este caracterizat de obicei prin conţinutul său

Scanned with OKEN Scanner

în mentol liber sau legat, esteri, mentol total și mentonă. După proveniență, conținutul în mentol liber variază între 41,33—59,09%, mentol legat sau esteri între 2,8—20,8%, mentol total între 47—73,6% și mentonă între 7,4—25,4% [1, 19, 23, 31, 37—40]. Uleiul eteric din România conține 52,6—63,2% mentol total [5, 24, 27].

Un alt component al uleiului eteric, a cărui cantitate condiționează calitatea acestuia, este (+)-mentofuranul [14, 29, 30, 41, 42]. El se găsește de obicei în cantitate de 2—5% [31]; un conținut mai mare imprimă uleiului eteric un gust amărui [43].

În afară de acești componenți majori, uleiul eteric de diferite proveniențe conține numeroși alți compuși, în cantități mici, uneori sub 1% și chiar sub 0,1% [31, 33, 39]. Dintre hidrocarburile terpenice s-au găsit: α-și β-pinen, α-terpinen, α-felandren, limonen, camfen [19, 27, 28, 30, 31, 39], α- și β-fenchen, β-felandren, terpinolen, sabinen [30], *p*-cimen, mircen [30, 31, 39], α-cadinen [32, 33], γ-cadinen, α-, γ- și ε-muurolen [44, 45], α- și β-bourbonen, cubeben, β-elemen [44] β-cariofilen [31, 44, 45], bulgaren (4,10-dimetil-7-izopropildecalină) [29, 44], copaen, α-gurjunen, ledren, α-amorfen, germacren, *trans*- β-farnesen [32, 33], bisabolen [31], biciclоelemen, α-maalien, aromadendren [29, 44, 45].

Uleiul eteric mai conține, în afară de mentol și izomerii săi, numeroși alți alcooli și anume *trans*-2-*p*-menten-1,4-diol, *p*-mentan-1,3-diol, *p*-mentan-2,3-diol [46], *trans*-2-*p*-menten-1-ol, dihidrolimonenol, ledol, α-terpineol, terpinen-4-ol, citronelol [32, 33], viridiflorol [45, 47], β-cariofilenalcool, etanol, hexanol [33], octanol-(3) [27, 30, 48], β-betulenol [49], *trans*-sabinenhidrat (1—2%) [27, 29, 30, 33]. S-au mai semnalat și alți compuși oxigenați ca piperitonă (1—4%) [27—31, 33, 39], piperitenonă [50], pulegonă (1—2%) [27, 30, 33, 39], jasmonă (0,1%) [33, 43], piperitonoxid [30], cariofilenoxid [32, 33], camfor [39], aldehidă izobutirică, aldehidă izovalerică, 2-hexen-1-al [51], butanal, acetonă, 2-metilfuran [33], (—)-mintlactonă și (+)-izomintlactonă [175]; 1,8-cineolul poate ajunge în menta de anumite proveniențe pînă la 7,5% iar în altele poate lipsi complet [27, 30, 31, 43, 52]. S-a făcut observația că *M. piperita* forma *rubescens* ar fi mai săracă în 1,8-cineol decît forma *pallescens* [53].

Uleiul eteric mai conține o serie de esteri, ca formiat și acetat de amil [29], acetat de octil [30], acetat de limonen-10-ol [32, 33], precum și acizi liberi ca acizii acetic, izovalerianic [43], 2-metilbutiric, 3-metilbutiric, hexanoic [33]. Ca fenoli s-au găsit carvacrol și timol [27, 28, 43]. Uleiul eteric din unele proveniențe de mentă conține și derivați sulfurați cum este sulfura de dimetil [33].

Este de remarcat faptul că în timpul ofilirii frunzelor conținutul în ulei eteric crește și se produc modificări în componența lui [54].

Uleiul eteric provenit din diferite țări sau regiuni geografice prezintă o anumită caracteristică în componența sa chimică, care poate fi un indiciu în stabilirea originii sale [55]. Așa de exemplu, uleiul eteric american se caracterizează printr-un conținut mai mare în mentofuran și cineol și prin prezența jasmonei și a sulfurii de dimetil [19, 33, 56]; cel englezesc conține mai mult octanol-(3), octanonă-(3) și neomentol și mai puțină pulegonă și esteri decît cel american [56]. Uneori se întîlnesc chemotipuri care se abat radical de la compoziția tipică a uleiului eteric de mentă; s-au descris chemotipuri avînd componentul principal al uleiului

Scanned with OKEN Scanner

eteric mentonă/mentol, carvonă, linalool/acetat de linalil (*M. piperita* var. *citrata* (Ehrh.) Briq.) sau chiar limonen/cineol [115].

Frunzele conțin lipide (circa 3,60%) [4, 57, 58]. Ca acizi grași s-au identificat acizii oleic, linoleic și melisic (triacontanic) [4]. Nesaponificabilul conține β-sitosterol și ergocalciferol [59], precum și un amestec de parafine (0,24%), între care predomină n-triacontan [57] și hentriacontan [4]. În herba s-a pus în evidență prezența acizilor oleanolic (0,10—0,46%) și ursolic (0,10% în frunze și 0,20% în tulpini) [60]. În frunze s-a găsit și 0,20% fitol [61].

Polifenolii sînt reprezentați prin acizi fenolici, taninuri și flavonoide. Dintre acizii fenolici, care se găsesc în cantitate de 6,10—6,40% p.u. în frunze și 5,87% în herba [62], s-au identificat acizii cafeic, clorogenic, ferulic, *p*-cumaric [62—64] și labiatenic (rosmarinic), acesta din urmă considerat mai de mult a fi tanin [63, 65]. Taninurile se găsesc, după date mai vechi, în cantitate de 10—15% [66], iar după date mai noi, numai 3,5—4,5% [63]. Din totalul de compuși cu caracter de tanin s-a separat o fracțiune cu acțiune antivirală [67].

Din grupa flavonoidelor s-au semnalat derivați flavanici ca hesperitina [4, 61] și hesperidina [4, 68], glicozide ale quercetolului ca rutina [61] și mai ales ale luteolinei cum este 7-ramnoglucozida [69] și ale apigeninei, cum este 7-ramnoglucozida (izoroifolina) [70, 71]. Pe lîngă aceste glicozide obișnuite, frunzele de mentă conțin și derivați flavonoidici mai complecși, legați cu un rest de acid cafeic sau cumaric, cum este 4'-cafeilapigenina (mentogenină), care se găsește sub formă glicozidată la C—7 cu glucoză (piperitozidă) sau cu glucoză și ramnoză (mentozidă) [68, 70], precum și o cumarilluteolină glucozidată [64]. Un preparat din totalul de flavonoide denumit Flavomentin, prezintă o marcantă acțiune colagogă-coleretică [72]. Conținutul în flavonoide variază cu proveniența între 1,50—1,80% p.u. [70].

Cantitatea de glucide în frunze variază de asemenea cu proveniența [58]. Dintre monoglucide (5,15—6,90%) [73] s-au identificat ramnoză, galactoză, glucoză și fructoză [4, 74]; oligoglucidele (1,50—2,20%) [73] cuprind zaharoză, rafinoză, stachioză și verbascoză [74]; pentozanii se găsesc în cantitate de 6,25—6,31% [4].

Frunzele și herba conțin mici cantități de carotinoide [83], dintre care s-au identificat redoxantină, criptoxantină, violaxantină și α- și β-carotină [61].

S-a pus în evidență prezența mai multor enzime: catalază, peroxidază, polifenoloxidază [36, 63, 75], oxidază a acidului ascorbic [75], o enzimă care catalizează acetilarea (—)-mentolului [76], enzime care convertesc flavonolii [77], mevalonatkinază [78]. Oxidazele și peroxidazele sporesc în perioada butonizării și scad în timpul înfloririi [36].

Dintre vitamine, acidul ascorbic variază între 7,62—50 mg% p.p. și 93—172 mg% p.u., scăzînd cu cît planta înaintează în vîrstă [79, 80]. S-au mai semnalat tocoferoli (0,13%) [61, 83], vitamină D_2 [83] și acid nicotinic [81].

Frunzele de mentă mai conțin acizi organici cum sînt acizii piruvic și α-cetoglutaric, apoi betainină, colină [4, 61, 83] și fitoncide [82].

Florile. Ele sînt mai bogate în ulei eteric decît frunzele [14]. Dacă frunzele superioare, în stadiul de înflorire conțin 0,81% p.u. ulei eteric,

Scanned with OKEN Scanner

florile conțin 1,31% [18]. Uleiul eteric este mai sărac în mentol (36—37%) și mai bogat în mentonă (26—42%) decît cel din frunze [18, 37], iar conținutul în mentofuran este deosebit de mare (26—37%) [14]; de aceea, uleiul eteric din flori are alte constante fizico-chimice și altă aromă decît cel din frunze.

Florile conțin flavonoidele caracteristice speciei, cum sînt mentozida și piperitozida [70], iar cele colorate în violaceu, și antociani. S-au identificat doi antociani și un proantocian, toate fiind fructozide; antocianii au ca aglicon cianidină iar proantocianul, leucopelargonidină [83].

Rădăcinile. Atît ele cît și stolonii subterani sînt lipsiți de ulei eteric [21]. Conțin glucide și lipide [58].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Conținutul în ulei eteric și componenții săi, precum și a altor compuși ai plantei, variază mult în decursul dezvoltării ei. Cantitatea de ulei eteric, raportată la toată planta sau numai la frunze, crește din perioada vegetativă pînă în cea generativă. Asupra momentului în care se atinge valoarea maximă, părerile sînt împărțite. Cei mai mulți autori au înregistrat conținutul maxim în ulei eteric la îmbobocire sau la începutul înfloririi [8, 14, 16, 22, 84]. Se consideră că de la începutul butonizării și pînă la începutul înfloririi, cantitatea de ulei eteric din herba ar putea crește cu 100% [20]. După unii autori însă, maxima s-ar situa la deplina înflorire [85, 86, 173]. Frunzele plantelor tinere de un an, sînt mai bogate în ulei eteric decît ale celor de 2—3 ani [15, 97]. Prima recoltă de frunze sau herba, din iulie, este mai bogată în ulei eteric decît recolta din toamnă [6, 22]. Recolta a doua poate da o producție de frunze mai mare, dar conținutul în ulei eteric este mai mic [22]. Uneori s-au constatat totuși valori mai ridicate ale cantității de ulei eteric la a doua recoltă decît la prima, fapt ce se datorește, probabil, variațiilor climatice care influențează acumularea [16, 43].

Componența uleiului eteric variază la aceeași plantă de la frunză la frunză [15]. În planta tînără, din mai pînă în iunie, numărul componenților terpenici ciclici este mic; s-au identificat α- și β-pinen și mici cantități de mentonă, pulegonă și piperitonă. La sfîrșitul lunii iunie apar încă alte hidrocarburi terpenice, ca α-terpinen, α-felandren, camfen, totodată și mentolul în urme, crește și conținutul în pulegonă [88], frunzele tinere fiind mai bogate în cetone nesaturate (pulegonă, piperitonă) [15, 89, 174]. La începutul lunii iulie apar limonenul (dipentenul) și cineolul, uleiul eteric îmbogățindu-se în terpene și sesquiterpene; totodată crește mult mentona în detrimentul pulegonei [88, 90, 91]. In cursul lunii iulie, în timp ce în frunzele mature predomină mentona și hidrocarburile terpenice, în cele tinere crește conținutul în mentol [88]. În preajma înfloririi și la începutul ei sporește rapid mentolul în detrimentul mentonei [88, 90—92], cea din urmă crește în inflorescențe [14, 91]. În ansamblu, în faza vegetativă predomină mentona în uleiul eteric din herba, iar în faza generativă mentolul [20, 86, 89]. După unii autori, conținutul maxim în mentol din frunze se situează la deplina înflorire [20], după alții ar crește numai pînă la începutul înfloririi, dar cantitatea maximă de mentol

Scanned with OKEN Scanner

din uleiul eteric nu se suprapune cu cea maximă de ulei eteric [85]. Practic, faza optimă de recoltare se consideră a fi atunci cînd 50% din plante sînt înflorite [3].

Mentofuranul apare deja în plantele tinere de 3 săptămîni (3,6% din uleiul eteric); cu dezvoltarea plantei conţinutul scade (1,1% în uleiul eteric al plantelor de două luni), iar la formarea florilor creşte din nou (3,7% la începutul înfloririi, 8,6% în plină floare), fiind localizat mai ales în inflorescenţe (37,2%) şi vîrfuri înflorite (28,5%) [14, 42, 88, 89, 90, 91].

La sfîrşitul înfloririi şi începutul fructificării creşte conţinutul în esteri, acetatul şi izovalerianatul de mentil devenind componenţi principali, alături de mentol, mentonă şi mentofuran; cineolul şi hidrocarburile terpenice scad foarte mult [14, 88—90].

Variaţia diurnă a uleiului eteric este diferită în funcţie de stadiul de vegetaţie al plantei; la începutul înfloririi conţinutul maxim se situează între orele 12 şi 18. În general, se consideră că planta este mai bogată în ulei eteric înainte de masă [70, 5, 158], iar după masa, spre seară mai săracă. Diferenţele între valoarea maximă şi cea minimă sînt însă foarte mici (6—10%) [8]. Dintre componenţii uleiului eteric, mentolul se acumulează mai ales între orele 8—12, esterii de mentil între 8—14, mentona pe la ora 12, iar piperitona între 12—14 [93].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Menta este o plantă heliofilă, lumina solară favorizînd acumularea uleiului eteric [18, 94]. Un regim de lumină peste 12 ore influenţează favorabil atît creşterea şi dezvoltarea plantei, cît şi acumularea de ulei eteric [95, 96], acestea fiind micşorate dacă perioada de lumină scade sub 12 ore [3, 95]. Diminuarea intensităţii luminii prin umbrire duce la o scădere a producţiei de masă verde, creşte însă conţinutul de ulei eteric cu 15—20% [73, 97], probabil pentru că o insolaţie puternică provoacă evaporarea lui [22].

Regimul şi intensitatea luminoasă produc modificări şi în componenţa uleiului eteric. La plantele umbrite, raportul mentol/mentonă este deplasat în favoarea mentonei [18, 22, 73, 94, 97]. În regim de zi lungă scade conţinutul în mentofuran [98, 170], pulegonă şi limonen şi creşte cel de mentol, mentonă, acetat de neomentil, *trans*-sabinenhidrat, cineol, β-pinen şi sabinen [170]. În general, acumularea monoterpenelor este influenţată pozitiv de regimul de zi lungă [99].

Glucidele reducătoare sporesc în condiţii de zi scurtă (8—10 ore) sau intensitate luminoasă scăzută [73, 97, 100]. Ziua scurtă suplimentată cu lumină monocromatică, măreşte acumularea aminoacizilor; efectul cel mai slab îl are lumina verde [100].

Temperatura mai ridicată măreşte conţinutul în ulei eteric [6, 101]. Dacă înainte de recoltare, timp de 6 zile, se ridică temperatura ambiantă cu 2—3°, se obţine un spor de ulei eteric pînă la 16% [101]. Prima recoltă din luna iulie, cînd timpul este mai călduros, are un conţinut mai mare în ulei eteric decît cea din toamnă [3, 94], dar dacă recoltarea a doua se face într-un sezon mai cald decît prima, herba este şi mai bogată în ulei eteric [101]. Plantele prinse toamna de îngheţ nu pierd sau

Scanned with OKEN Scanner

pierd puțin din uleiul eteric, iar conținutul acestuia în mentol și acetat de mentil crește (de ex. de la 42,27% mentol la 64,67%) [3, 22, 94].

Mișcarea aerului are influență negativă asupra acumulării uleiului eteric, fără să afecteze calitatea lui; vînturile puternice, asociate cu temperatură ridicată sînt cu deosebire dăunătoare, mai ales în perioada butonizării și înfloririi. În absența vîntului, conținutul uleiului eteric este cu circa 20% mai mare [3, 97]. Altitudinea ridicată exercită de asemenea influență negativă asupra dezvoltării plantei și a acumulării de ulei eteric [22].

Menta este o plantă iubitoare de apă. Umiditatea sporită din sol, pînă la 80% din capacitatea lui, ca și precipitații potrivite din zilele calde și însorite în perioada butonizării și înfloririi, favorizează producția de masă verde și acumularea de ulei eteric [3, 8, 94, 96]. În anii ploioși însă, conținutul în ulei eteric scade, iar raportul mentol/mentonă se modifică în favoarea mentonei [3, 94]. Irigarea culturilor, dozată după cantitatea de precipitații precum și după temperatura ambiantă, poate dubla producția de frunze și cea de ulei eteric [102—104].

Solul fertil și ușor (cernoziom) este mai favorabil calității uleiului eteric decît pămîntul greu [3, 19]. Un sol bun pentru o producție mare de masă verde și ulei eteric nu este totdeauna și cel mai potrivit pentru calitatea uleiului eteric. De exemplu după unii autori, humusul este favorabil producției de ulei eteric, dar acesta are un gust și miros neplăcut [105]. S-a observat că prin cultivarea plantei pe dune de nisip s-a obținut ulei eteric de calitate foarte bună, deși producția lui a fost scăzută datorită vînturilor și căldurii ridicate din asemenea regiuni [106]. pH-ul solului cuprins între 5 și 7 este cel mai favorabil pentru cultura mentei [22]; pe terenuri prea acide sau prea alcaline, calitatea drogului este slabă [3].

Dintre măsurile agrotehnice, momentul și modul de plantare joacă un rol important în obținerea unei producții mărite [107, 171]. Stolonii în bucăți scurte cu 2—3 noduri dau plantele cele mai viguroase și mai bogate în ulei eteric [3, 21]. Înmulțirea prin butași în loc de stoloni are unele avantaje în procesul de cultivare, dar nu îmbunătățește conținutul și calitatea uleiului eteric [108]. Menținerea plantei în același loc timp de doi sau mai mulți ani, duce la scăderea producției de masă verde și ulei eteric [109]. După unii autori, producția cea mai bună de ulei eteric s-ar obține în anul doi de vegetație, dacă se aplică și ierbicide [22, 110], iar dacă la culturile perene se aplică arătură de acoperire, se obțin sporuri semnificative atît în producția de masă verde cît și în cea de ulei eteric [109].

Îndepărtarea inflorescențelor, pe măsură ce ele apar în anul doi de vegetație, aduce un spor mare în producția de frunze și conținut în ulei eteric, fără modificarea componenței acestuia [3].

Îngrășămintele sînt importante deși rezultatele obținute de diverși cercetători sînt uneori contradictorii. O bună proporționare a principalelor elemente nutritive după tipul de sol și după planta premergătoare, are o mare influență asupra producției de herba și a conținutului ei în ulei eteric [22, 94].

Azotul singur, administrat în vase de vegetație, a mărit producția de masă verde cu 150%, iar pe cea de ulei eteric cu 35%, dar a deter-

Scanned with OKEN Scanner

minat scăderea conținutului în mentol de la 51 la 42%, în avantajul mentonei care a crescut de la 13 la 20%. În aceleași experiențe, la administrare de K, s-a obținut o producție de ulei eteric scăzută cu 37%, dar mai bogată în mentol și mai săracă în mentonă [111]. P este mai important pentru plantă decît K, lipsa lui ducînd la scăderea producției de masă verde și a uleiului eteric [16]; P, ca și N, determină micșorarea procentului de mentol din uleiul eteric [112].

Rezultate mai bune s-au obținut cu NP [16] sau NK [111], iar cele mai bune cu NPK, atît în vase de vegetație [113] cît și în cîmp [22], producția de masă verde și ulei eteric fiind semnificativ crescută, chiar dacă conținutul plantei în ulei eteric nu a fost întotdeauna mai mare [22, 104, 107, 112, 114]. Cultivarea plantei pe un sol din apropierea unei fabrici de îngrășăminte azotate, a dat rezultate bune în ce privește producția de herba, conținutul în ulei eteric și concentrația acestuia în mentol, după ce s-a mai adăugat solului P și K [133].

Forma sub care sînt administrate îngrășămintele minerale nu este lipsită de importanță. Producția de masă verde pare să fie mai bine influențată de nitrați decît de sărurile de amoniu, acestea din urmă mărind însă conținutul frunzelor în ulei eteric [116]. Pe de altă parte, după unii autori, $(NH_4)_2SO_4$ și NH_4Cl dau producții mai mari de herba și ulei eteric decît NH_4NO_3 [117, 118]. Natura îngrășămintelor minerale influențează și capacitatea plantei de a rezista la unele infecții. Astfel, de exemplu, îngrășămintele fosfatice în doze mari și K_2SO_4, preîntîmpină apariția infecției cu *Puccinia menthae,* dar dozele mari de N o favorizează [22].

Adaosul de var stins la $(NH_4)_2SO_4$ are un efect pozitiv asupra conținutului și producției de ulei eteric, pe cînd adăugarea lui la $Ca(NO_3)_2$ are un efect negativ [117]. Suplimentarea îngrășămintelor minerale cu Mg influențează favorabil producția de masă verde, fără a modifica semnificativ conținutul în ulei eteric; efectul este cu atît mai evident cu cît solul este mai sărac în acest element [6].

Adaosul de B sau Zn la îngrășămintele superfosfatice sau la NPK sau stropirea în timpul îmbobocirii și înfloririi, cu soluții conținînd compuși ai acestor microelemente, mărește producția de frunze cu 11—12%, fără a influența semnificativ conținutul în ulei eteric, sporind însă conținutul uleiului în mentol cu 1,3—10% [119, 120].

Wuxalul aplicat prin stropire a dat atît producții cît și un conținut în ulei eteric mai mare decît NPK, în cazul cînd umiditatea solului a fost de numai 40% din capacitatea lui; la o umiditate mai mare, pînă la 90%, efectele obținute cu Wuxal sau NPK au fost identice [97].

Îngrășămintele organice, singure sau aplicate împreună cu îngrășăminte minerale, au dat sporuri foarte semnificative de masă verde și ulei eteric [94, 109, 113, 114, 118], cu toate că după unii autori, mranița de exemplu ar micșora conținutul în ulei eteric [114].

Îngrășămintele bacteriene (azotobacterin și fosfobacterin) nu modifică semnificativ producția de masă verde, nici conținutul în ulei eteric, dar reduce conținutul acestuia în mentol liber și total [121].

Cu o soluție de microelemente care conținea Li, Cu, Zn, B, Al, Sn, Mn, Ni, Co, Ti, Y, Br s-a obținut o creștere a conținutului de ulei eteric de la 0,17—0,18 la 0,22—0,24% [22]. Se consideră că dintre aceste

Scanned with OKEN Scanner

microelemente, B și Co au efectul cel mai bun asupra producției de frunze [94, 122], iar Mn și Co asupra producției de ulei eteric [122].

Culturile de mentă necesită ierbicidare, mai ales dacă sînt lăsate mai mulți ani pe același loc; în felul acesta ele dau recolte mai mari și mai bogate în ulei eteric [123]. Specia este însă sensibilă la numeroase ierbicide; sînt toxice pentru plantă cele triazinice [110, 124, 125], cît și Simazinul, Mg-T (sarea trietanolaminică a hidrazidei acidului maleic), 2,4-D [126]. Totuși, multe ierbicide aplicate în doze potrivite, în anumite condiții climatice și într-un anumit moment din evoluția plantei, dau rezultatele scontate, fără a afecta dezvoltarea ei și conținutul în ulei eteric. THA (tricloracetatul de sodiu) este eficace numai în anii fără prea multe precipitații, iar DHM (diclorureea) în anii ploioși; ele nu sînt toxice pentru plantă și nu influențează negativ conținutul ei în ulei eteric [126]. Prometrinul administrat în culturi de doi ani înainte de începerea vegetației, este favorabil producției de masă verde și formării uleiului eteric [123]. În culturi perene, s-au obținut rezultate bune (uneori chiar producții mărite de ulei eteric) cu Arezin, Atrazin, Aretit, Alipur, Bromacil, Dimazin, Diuron, Etazin, Linuron (Afalon), Karmex, Propiozamid și altele [97, 127—131]. S-a observat că Linuronul provoacă scăderea semnificativă a conținutului uleiului eteric în limonen, pinen și pulegonă, dar creșterea remarcabilă a conținutului în mentol [132]. Sinbarul (Terbacil) este eficient mai ales asupra dicotiledonatelor, fără să dăuneze conținutului în ulei eteric [133].

După tratarea culturilor de mentă cu diferite ierbicide, unele ca Arazin, Diuron, Desmetrin, Prometrin, Atrazin [129, 136] nu au fost regăsite în drog, în timp ce altele sînt preluate din sol de către plante și pot fi puse în evidență în drog, în cantități mai mari sau mai mici. Lindranul de exemplu, se acumulează în plantă mai mult decît celelalte ierbicide, găsindu-se uneori în cantitate mai mare decît în sol [134]. Dieldrinul lasă în plantă un reziduu de circa 0,0103 mg% p.u. [135], Simazinul 0,005 mg%, Linuronul urme [129].

Dintre regulatorii de creștere, acidul giberelic a fost cel mai mult experimentat; prin pulverizarea unor soluții 1—10 mg% pe vîrfurile vegetative, în stadiul incipient al dezvoltării plantei, se stimulează creșterea dar se micșorează conținutul în ulei eteric [137—140] fără modificarea calității lui [140]. La doză mai mare (20 mg%), unii autori au obținut atît creșterea conținutului de ulei eteric (cu 18,5%) cît și îmbogățirea acestuia în mentol (cu 10%) [141]; alți autori nu au constatat vreo influență a acidului giberelic [89] sau a gibrescolului (amestec de acizi giberelici A_3, A_1 și A_2) [142] asupra conținutului în ulei eteric și a calității lui. Acidul giberelic mărește cantitatea de clorofilă în plantă [140] și de Ca în rădăcină, în timp ce în herba Ca scade [143].

Se pot obține plante cu un conținut sporit în ulei eteric cu 29,5, 33,3, respectiv 46%, prin menținerea stolonilor înainte de plantare în soluții 0,5—5 mg% de acid α-naftilacetic, acid β-indolilacetic sau amida acidului α-naftilacetic [144, 145], precum și prin menținerea lor în soluții de kinetină, difenilcarbamidă sau benzilaminopurină [172]. CCC inhibă creșterea plantei și diminuează conținutul în ulei eteric [146]. Sub influența hidrazidei maleice (0,1—0,5%) [147, 148] sau a polibutenei [149], administrate prin stropire înainte de înflorire, s-a obținut o creș-

Scanned with OKEN Scanner

tere a conţinutului de mentol şi acetat de mentil în uleiul eteric şi o diminuare a celui de mentofuran.

S-a mai urmărit efectul unor vitamine asupra plantei în culturi hidroponice. Vitamina B_6 şi acidul nicotinic au mărit semnificativ producţia de masă verde şi au favorizat absorbţia de N din mediul nutritiv, iar vitamina B_1 a mărit producţia de ulei eteric. La plante cultivate în sol un regim sărac în umiditate a inhibat efectul vitaminelor [150].

Dintre numeroasele microorganisme care pot provoca îmbolnăvirea plantei, cea mai periculoasă, cu consecinţe dezastruoase, este ciuperca *Puccinia menthae* Pers; plantele atacate au un conţinut mult mai mic în ulei eteric [123, 151] şi mai mare în P şi Ca [19] cît şi în taninuri [151]. Nu s-a putut stabili vreo relaţie între cantitatea de taninuri din plantă şi rezistenţa ei faţă de infecţia cu această ciupercă [152]; s-au mai semnalat modificări în componenţa uleiului eteric, a compuşilor fenolici, aminoacizilor şi glucidelor [151, 152]. Frunzele atacate de ciupercă secretă un produs galben constituit în special din ulei gras şi hesperidină, compuşi care în mod normal se găsesc în plantă în cantităţi mult mai mici [19]. Dintre preparatele utilizate pentru prevenirea şi combaterea acestei ciuperci, unele cum sînt Siarkol, Suzu, Sadophon, Zineb şi oxiclorura cuprică (Miedzian) au determinat o creştere a conţinutului în ulei eteric cu 9,9—32,9%. Efecte similare s-au obţinut şi prin dezinfectarea termală a stolonilor sau prin tratarea lor cu Ortocid [153].

Plantele atacate de ciuperci din genul *Verticillium* au de asemenea un conţinut mai mic în ulei eteric, acesta fiind mai bogat în mentol şi mai sărac în mentonă [90]. În plantele afectate de viroze conţinutul în ulei eteric scade, fără să fie modificată componenţa sa [154].

La plantele atacate de parazitul animal *Eriophyes menthae* Moll. (paianjenul mentei) cantitatea uleiului eteric este mai mare (0,51%) faţă de plantele neatacate (0,42%), dar componenţa este anormală conţinînd mai mult mentofuran, mentonă şi pulegonă şi mai puţin mentol [19, 155, 156].

Dintre substanţele şi produsele care se administrează pentru prevenirea şi combaterea bolilor şi dăunătorilor, unele sînt absorbite de plantă; DDT de exemplu este reţinut în frunze şi herba în cantitate de 0,068—0,095 mg% p.u., iar în uleiul eteric 0,486 mg% [135, 157]; metilparationul (Wofatox) lasă în plantă un reziduu de 0,00455 mg% [134]; Krezonitul (DNOC) nu se regăseşte în uleiul eteric [123].

Ameliorarea mentei vizează o productivitate de frunze, herba şi uleiul eteric cît mai ridicată, un ulei eteric de calitate superioară, o rezistenţă la iernat şi la secetă, rezistenţă la boli şi dăunători şi rezistenţă la căderea frunzelor. Prin ameliorare se urmăreşte crearea de soiuri adaptate fiecărei regiuni de cultură, care să răspundă la necesităţile industriale de extragere a uleiului eteric sau la condiţiile cerute de drogul medicinal *Folium Menthae*. Metodele cele mai folosite sînt selecţia în masă şi selecţia individuală clonală [100, 158, 159]. La noi în ţară s-au obţinut, prin aplicarea acestei metode, populaţii cu o producţie dublă de ulei eteric faţă de materialul iniţial [25, 160].

S-au stabilit o serie de corelaţii între însuşirile biochimice şi morfologice ale plantei, care pot fi utilizate pentru a înlesni alegerea individuală clonală. Astfel de exemplu, conţinutul în ulei eteric este depen-

Scanned with OKEN Scanner

dent de numărul şi mărimea glandelor oleifere, aceasta fiind o caracteristică a varietăţii sau a soiului [161], care poate fi influenţată la rîndul ei de factori ecologici [13]. Desimea glandelor oleifere pe unitate de suprafaţă este corelată pozitiv cu conţinutul frunzelor în ulei eteric [26] şi negativ cu suprafaţa medie a unei frunze [8, 26]. Desimea mare a glandelor oleifere influenţează negativ volumul mediu al acestora; soiurile care au pe frunze glande mari ca volum, au de regulă un conţinut mic în ulei eteric [26]. Conţinutul în ulei eteric al frunzelor este corelat pozitiv cu numărul nodurilor şi lungimea internodală a tulpinii [8] şi cu conţinutul în ulei eteric din herba [26] şi negativ cu conţinutul în acizii cafeic şi clorogenic [62]. Producţia de ulei eteric este corelată pozitiv cu conţinutul în ulei eteric al masei vegetative şi mai puţin cu mărimea acesteia. Nici producţia de ulei eteric, nici aceea de herba nu sînt corelate cu lungimea perioadei de vegetaţie [26].

Selecţia clonală este limitată ca posibilităţi şi perspective, deşi folosind pentru înmulţire vegetativă alte părţi de plantă decît stolonii (frunze sau tulpini verticale) s-au obţinut plante cu însuşiri diferite şi cu conţinut de ulei eteric modificat [21]. Pentru a se crea variabilitate, se recurge şi la înmulţirea generativă, deşi datorită naturii sale de hibrid, menta produce foarte puţine seminţe, cu putere de germinaţie scăzută. Un efect favorabil asupra fertilităţii plantei se poate obţine cu acid giberelic [139]. Descendenţii prezintă o mare diversitate morfologică şi biochimică, conţinutul în ulei eteric variind de la urme la peste 5% [3]; compoziţia lui este de asemenea diversificată, apărînd forme ce au drept component major citral, linalool, fenoli şi alţi compuşi care altfel se găsesc în cantităţi mici sau chiar deloc. Dintr-o asemenea populaţie eterogenă s-au obţinut, prin alegerea individuală la prima descendenţă generativă şi menţinere pe cale vegetativă, soiuri valoroase de diferite tipuri (mentol, linalool, citral etc.) [26, 162].

Pentru obţinerea de forme poliploide s-a recurs mai ales la colchicină. Poliploizii, pe lîngă o fertilitate crescută au dat şi producţii mai mari de frunze şi uneori de ulei eteric [159]. S-a observat că cu cît creşte numărul de garnituri de cromozomi, se măreşte suprafaţa frunzelor, iar în uleiul eteric sporeşte conţinutul în neomentol, izomentonă şi sabinenhidrat [164]. Prin acest procedeu s-au creat soiuri valoroase cum sînt Priluskaia, Multimentha, Columna etc. [2, 16, 38, 163].

Hibridarea vegetativă n-a dat rezultate în ameliorarea mentei. Prin altoirea pe specii sălbatice s-a reuşit doar corectarea însuşirilor negative a unor soiuri valoroase, cum ar fi lipsa de rezistenţă la iernat sau la rugină [3]. Unii autori consideră că prin altoirea soiurilor de mentă între ele, uleiul eteric al altoiului conţine componenţii specifici uleiului eteric al portaltoiului [159], alţii n-au putut însă confirma aceste constatări susţinînd că uleiul eteric al altoiului rămîne acelaşi indiferent de portaltoi [165].

Prin hibridare sexuată între *M. piperita* şi diferite specii ale genului din flora spontană s-au obţinut hibrizi la care ponderea cea mai mare a avut-o partenerul sălbatic lipsit de mentol [159], dar prin hibridare între *M. piperita* şi *M. arvensis* var. *piperascens* s-a creat un nou soi de mentă denumit Polihibrid 7, cu un conţinut de circa 4% p.u. ulei eteric cu 76% mentol [166].

Scanned with OKEN Scanner

Mutaţii se produc şi în mod spontan (0,3—0,4%), frecvenţa lor fiind mai mare la formele poliploide, care constituie o nouă sursă de material iniţial pentru ameliorare [26, 163]. Prin iradierea stolonilor înainte de plantare cu doze potrivite de raze γ (^{60}Co) s-a obţinut o stimulare a creşterii ramurilor laterale şi a conţinutului în ulei eteric, dar doze mai mari au avut un efect contrar [167—169]; componenţa uleiului eteric suferă modificări mai ales în raportul mentol/mentonă [169].

Bibliografie

1. F. AUSTER şi J. SCHÄFER, „Arzneipflanzen", Lieferung 19, G. Thieme, Leipzig, 1958.
2. M. LUCKNER et al., *Arzneimittelstand.*, **7**, 1025 (1966).
3. E. COICIU şi G. RÁCZ, „Plante medicinale şi aromatice", Edit. Academiei, Bucureşti, 1962, p. 409.
4. H. A. BRAUN, *Am. J. Pharm.*, **102**, 202 (1930).
5. T. SOLACOLU şi C. KOLLO, *Rev. Sanit. Milit.*, **35**, *8*, 1 (1936).
6. E. STEIGERWALD, *Deut. Apoth. Ztg.*, **93**, 487 (1953); *Z. Pflanzenbau, Pflanzenschutz*, **6**, 297 (1955); *Planta Med.*, **7**, 260 (1959); *Pharmazie*, **17**, 48 (1962).
7. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, *8*, 189 (1965).
8. H. SCHRÖDER, *Pharmazie*, **17**, 555 (1962); **18**, 47, 241 (1963); **24**, 179 (1969); *Wiss. Z. Karl-Marx Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **12**, 423 (1963).
9. T. PELCZAR, *Acta Polon. Pharm.*, **23**, 129 (1966).
10. G. TÖLGYESI, *Herba Hung.*, **4**, *2*, 183 (1965).
11. B. K. SHAKURI şi A. V. RAGIMOV, *Trudi Nakhi. Kompl. Zon. Opyt. Sta.*, **6**, 101 (1969).
12. G. RÁCZ et al., *Herba Hung.*, **17**, *2*, 43 (1978).
13. A. GRAHLE, *Pharmazie*, **10**, 494 (1955); *Deut. Apoth. Ztg.*, **96**, 27 (1956).
14. J. M. LEMLI, Dissertation, Univ. Groningen, 1955; *Pharm. Tijdschr. Belg.*, **32**, 75 (1955); *J. Pharm. Pharmacol.*, **9**, 113 (1957).
15. R. H. REITSEMA et al., *J. Agr. Food Chem.*, **5**, 779 (1957).
16. K. BRÜCKNER, *Pharmazie*, **8**, 69 (1953); *Deut. Gartenbau*, **7**, 178 (1960).
17. D. S. SERGEEVA şi V. A. SELEZNEVA, *Fiziol. Biokhim. Kult. Rast.*, **11**, 268, 276 (1979).
18. E. D. AHLGRIMM, *Planta*, **47**, 255 (1956).
19. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 257.
20. L. BLAZEK şi A. SUCHAR, *Pharmazie*, **11**, 671 (1956).
21. N. S. PALAMAR, *Selek. Semenov.*, no. 2 (1952); „Trudi Vnisndy" Piscepromizdat, Moscova, vol. III, 1957.
22. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei- und Gevürzpflanzenbaues", Bauernverlag, 1956, p. 512; *Pharmazie*, **5**, 559 (1950).
23. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. III, 1949, p. 586 ş.u.
24. E. KOPP, *Pharm. Zentralhalle*, **71**, 577 (1930).
25. A. POTLOG, *Viaţa Agricolă*, **32**, *8*, 237 (1942); *Stud. cercet. şt. Acad. R.P.R., Baza Timişoara*, Ser. II, 2, *1—4*, 9 (1955).
26. E. PĂUN, Teză, Inst. Agronomic Nicolae Bălcescu, Bucureşti, 1972; *Anal. ICCPT, Ser. C*, **36**, 377, 387 (1907); **37**, 237, 245 (1971); **38**, 357 (1972); **41**, 661 (1976).
27. H. ROTHBÄCHER, *Farmacia*, **13**, 475 (1965); **17**, 409 (1969); *Pharmazie*, **23**, 389 (1968); Teză, Univ. Cluj, 1968.
28. H. ROTHBÄCHER et al., *Farmacia*, **16**, 355 (1968); *Planta Med.*, **15**, 434 (1967); *Herba Hung.*, **6**, *2*, 171 (1967); **9**, *1*, 55 (1970).
29. R. VLAHOV şi I. OGNYANOV, *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **17**, 145 (1964); „Mezhd. Kongr. Efirnym. Maslam (Mater.)", 1968, **1**, 61 (1971).

Scanned with OKEN Scanner

MYRISTICA FRAGRANS Houtt.

Specia *Myristica fragrans* Houtt. (*Myristica officinalis* L., *Myristica moschata* Thbg., *Myristica aromatica* Lam.) *(Myristicaceae),* este un arbore dioic de 10—20 m înălțime, cu frunze persistente, originar din insulele Moluce. Se cultivă în diverse regiuni ecuatoriale, cu climă caldă și umedă, mai ales în Indonezia (insulele Moluce, Celebes, Sumatra, Djawa, Ceylon). Specia a fost introdusă și în Antile, unde cultura s-a extins mai ales în timpul celui de-al doilea război mondial, arhipelagul furnizînd astăzi 30—40% din producția mondială.

Fructele arborelui sînt drupe de mărimea unei piersici, care la maturitate se deschid în două valve. Se recoltează sîmburele, ovoid, de 3—4 cm. lungime, cu tegument lignificat, brun, lucios și acoperit cu un aril cărnos, laciniat, de culoare roșie-portocalie. Arilul se detașează cu mîna și se usucă separat, constituind produsul cunoscut sub numele de Macis, impropriu denumit „floare de muscat". Sîmburii uscați se sparg pentru a scoate sămînța, ovoidă, de culoare cenușie, ridată la suprafață, cu gust și miros puternic aromat, caracteristic, care constituie produsul oficinal *Semen Myristicae* (nucșoară).

Semințele sînt foarte bogate în ulei gras și ulei eteric. Prin presare se obține o grăsime de consistența untului, de culoare galbenă-portocalie, cu miros aromat, care este de fapt un amestec de ulei gras și ulei eteric, constituind produsul numit *Oleum Nucistae* sau unt de nucșoară. Uleiul eteric, *Oleum Myristicae aethereum (Aetheroleum Myristicae)* se obține prin antrenarea cu vapori de apă a semințelor, iar *Oleum Macidis (Aetheroleum Macidis),* prin antrenarea cu vapori de apă a arilului.

Nucșoarele reprezintă unul din cele mai vechi și utilizate condimente din Orient, introduse în Europa la începutul mileniului al doilea. Ele sînt stimulante, aromatice, dar devin în doză prea mare toxice. În special uleiul eteric este halucinogen și narcotic; a început să fie consumat de narcomani, ceea ce a declanșat noi cercetări farmacologice [3, 7, 9].

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Semințele

Substanțe anorganice. Semințele uscate, comerciale, conțin 3—8% apă și 2—5% cenușă [1].

Compuși organici. Valoarea condimentară a nucșoarelor se datorează în primul rînd conținutului lor în ulei eteric, care diferă după proveniență între 5—16% [2, 3, 4].

Scanned with OKEN Scanner

Uleiul eteric de consistență fluidă, fără culoare, cu miros și gust caracteristic, se oxidează cu timpul, devenind mai dens [2]. În componența sa intră:

Hidrocarburi terpenice, 80—87%, mai ales monoterpene și anume α- și β-terpinen [2, 3, 5, 6, 22, 23, 29], α- și β-pinen [2, 3, 5, 6, 22, 23, 25, 28, 29] mircen [3, 6, 23, 29], terpinolen [6, 23, 25, 29], camfen, limonen [2, 3, 5, 6, 22, 23, 25, 28, 29], sabinen [3, 6, 23, 24], α- și β-felandren [3, 6, 23, 29], Δ^3-caren, α-tuien [6, 23], *p*-cimen [2, 3, 6, 23, 25, 29], 1(7)2-*p*-mentadien [6], 1,4-mentadien [4], cariofilen [3, 6, 22, 29], copaen [30];

Alcooli terpenici 5—6% [3] ca: geraniol [2, 3, 5, 6, 25, 29], α- și β-terpineol [2, 3, 5, 22, 25, 29], citronelol [2, 3, 5, 6, 29], linalool [2, 3, 5, 6, 22, 25, 28, 29], terpinenol-(4), borneol [2, 3, 5], *trans*- și *cis*-sabinen-hidrat [3, 6].

Cumena, aldehida ciclamică, camforul, mentona și izovalerianatul de mentil sînt menționate ca probabile [22]. Prezența unor esteri terpenici ca acetat de geranil [6], acetat de linalil, acetat de bornil [6, 28], este mai certă.

Importanți sînt derivații fenilpropanici (7—8%) [3]; predomină miristicina [2—6, 26—29], pe lîngă care s-au mai identificat: eugenol [2—6, 22, 25], izoeugenol [3, 5, 6, 22, 27], metileugenol [3, 6, 29], metilizoeugenol [3, 6, 26, 27], metoxieugenol [3, 6, 27], elemicină [2—6, 26, 27], izoelemicină [3, 6, 27, 29], safrol [2—6, 22, 25, 28, 29]. Nu s-au putut pune în evidență apiol și *trans*-izomiristicină [27].

Prin saponificarea uleiului eteric s-au pus în evidență acizii formic, acetic, butiric, caprilic și miristic [2, 3, 5, 6].

După ce s-a demonstrat experimental că miristicina și elemicina au acțiune narcotică și halucinogenă [3, 7—9], derivații fenilpropanici din nucșoare au început să fie intens cercetați. Din extracte alcoolice sau eterice s-au separat circa 13 componenți fenilpropanici, dintre care unii sînt monomeri, alții dimeri. Dintre monomeri, în afară de cei deja menționați, s-au mai izolat dehidroizoeugenol și 2,6-dimetoxi-4-alilfenol [10, 11]. Dimerii prezintă două tipuri de structură: unii, cum sînt dehidrodiizoeugenolul și derivatul său metoxilat, au structură fenilcumaranică, la alții, cum este 1-(3,4-metilendioxifenil)-2-(4-alil-2,6-dimetoxifenoxi)-propan-1-ol, legătura între cei doi monomeri este o legătură β-arileterică [10—12]. Cantitatea în care se găsesc acești dimeri, ca și proporția relativă între diverșii componenți, variază foarte mult (0,4—2%), după proveniență [12].

Tot în cadrul cercetărilor întreprinse în scopul fundamentării acțiunii halucinogene s-a constatat că extractele de nucșoară și de macis reacționează pozitiv cu reactivul FBB (Fast Blue Salt B) caracteristic pentru canabinoidele din marihuana [3].

Semințele sînt bogate în ulei gras (24—40% p. u.) [3, 4]. Obținut prin presare, acesta se prezintă ca o grăsime de consistența untului (untul de nucșoară), care se topește între 45—51°C și constă din 44% grăsime solidă, 52% grăsime fluidă și 4% ulei eteric [13]. În grăsime predomină acizii grași saturați cu 92,6% care constau din acid miristic (71,8%, din totalul acizilor grași), acizii lauric (0,4%), palmitic (14,3%) și stearic

Scanned with OKEN Scanner

(1,2%); dintre acizii graşi nesaturaţi s-au identificat acizii tetradecanoic (0,8%) (acidul macilenic [21]), hexadecenoic (4,8%), octadecenoic (oleic) (5,2%) şi octadecadienoic (linoleic) (1,5%) [14, 15].

Au fost studiate componenţa şi gradul de saturare al gliceridelor din uleiul gras. Predomină gliceridele complet saturate (71,3—80,7%), cuprinzînd mai ales miristicină (triglicerida acidului miristic) (70—85%) [3]; gliceridele disaturate-mononesaturate reprezintă 16,5—20,5%, iar cele monosaturate-dinesaturate numai 2,8—8,2% [14, 15], gliceride trinesaturate fiind absente [15, 16].

Nesaponificabilul grăsimii (8,5%) conţine fitosteroli [5] şi mici cantităţi de carotinoide (0,172 mg% p.p.) [17].

În seminţe se mai găsesc 23,5—31,2% amidon, 2,25% pentozani, 0,5—0,6% pectine, 5,6—6,4% celuloză brută, 6,8% substanţe azotate, 1,5% furfurol şi o saponină [18], a cărei genină este acidul oleanolic [19]. Se mai semnalează prezenţa unor răşini şi a lipazei [13]. Din tegumentul seminal s-a izolat 2′,6′-dihidroxi-9-(2,5-dihidroxifenil)-nonanofenona cu acţiune antioxidantă [32].

Arilul (Macis)

Substanţe anorganice. Conţinutul arilului în cenuşă este de 1,2—2,6% [1, 13, 18].

Compuşi organici. Macisul conţine ulei eteric în cantitate de 4—15% [2, 13, 18]. Proprietăţile fizico-chimice, ca şi compoziţia acestui ulei eteric sînt atît de asemănătoare cu ale celui din seminţe încît nu se poate deosebi de acesta [2, 13]. Arilul conţine de asemenea aceleaşi diarilpropanoide [10].

Sînt prezente în aril şi lipide 23—35% [1]. Gliceridele, în constituţia cărora intră mai ales acizii palmitic (37,6%), oleic, linoleic, macilenic şi macilolic, sînt formate din 32,9% disaturate, 47,2% monosaturate şi 19,9% trinesaturate. Spre deosebire de untul de nucşoară, uleiul gras din macis nu conţine gliceride trisaturate [15, 21].

Arilul mai conţine 23—40% glucide care cuprind 31,7% amidon, 2—4% glucoză, 3—6,3% celuloză, galactani, pentozani şi pectine. S-au mai găsit 5,9—6,3% substanţe azotate [1, 13, 18] şi 3,8—4,0% răşini solubile în alcool [1].

Fructul. Din pericarp s-au separat 46,3% compuşi solubili în apă, în care s-au identificat taninuri, apoi 8,6% lipide şi 1,7% acid tartric [18].

Frunzele. Cele proaspete cedează prin antrenare cu vapori de apă 0,41—0,62%, cele uscate 1,56% ulei eteric [2, 20, 31], care conţine 80% α-pinen şi circa 10% miristicină [2, 31].

Scoarţa. Conţine cantităţi mici de ulei eteric (0,14%) care a fost puţin studiat; a fost consemnată absenţa aldehidelor [2].

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Iradierea nucșoarelor cu raze gama în vederea sterilizării lor în caz de contaminare cu microorganisme (bacterii, ciuperci, levuri), a provocat o reducere semnificativă a conținutului lipidelor în unii acizi nesaturați și o creștere substanțială a unor compuși di- și oxicarbonilici [33].

Bibliografie

1. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK și J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 489 și 492.
2. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, vol. IV, 1956, p. 666.
3. E. J. FORREST și R. A. HEACOCK, *Lloydia*, **35**, 440 (1972); *J. Chromatog.*, 89, 113 (1974).
4. T. SARGENT și C. NARANJO, *U. S. Public Health Serv. Publ.* No. 1645, 1967, 202.
5. F. B. POWER și A. H. SALWAY, *Amer. J. Pharm.*, **80**, 563 (1908); *J. Chem. Soc.*, **91**, 2037 (1907); **92**, 1653 (1908).
6. K. J. SANFORD și D. E. HEINZ, *Phytochemistry*, **10**, 1245 (1971).
7. E. B. TRUITT et al., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **112**, 647 (1963).
8. T. W. ANDREW, *Econ. Botany*, **19**, 194 (1965).
9. A. CESARIO de MELO et al., *Cienc. Cult. (Sao Paolo)*, **25**, 644 (1973).
10. E. J. FORREST et al., *J. Chromatog.*, **69**, 115 (1972); *Experientia*, **29**, 139 (1973); *Naturwiss.*, **60**, 257 (1973); *J. Chem. Soc.*, **1974**, 205.
11. A. ISOGAI et al., *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 889, 1479 (1973).
12. D. Y. HARVEY, *J. Chromatog.*, **110**, 91 (1975).
13. F. BERGER, „Handbuch der Drogenkunde", W. Maudrich, Wien, vol. VI, 1964, p. 320.
14. S. P. PATHAK și V. N. OJHA, *J. Sci Food Agr.*, **8**, 337 (1957).
15. R. NARAYANAN și A. R. S. KARTHA, *J. Sci. Ind. Res.*, **21B**, 442 (1962).
16. P. GHIRARDI și A. MARZO, *Phytochemistry*, **10**, 907 (1971).
17. P. B. R. MURTY și T. R. SESHADRI, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **94**, 121 (1939).
18. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1928, p. 345.
19. I. P. VARSHNEY și S. C. SHARMA, *Indian J. Chem.*, **6**, 474 (1968).
20. K. F. KHAN și A. R. KRISHNASWAMY, *Sci. and Cult.*, **19**, 186 (1953).
21. A. TSCHIRCH și H. SCHKLOWSKY, *Arch. Pharm.*, **253**, 102 (1915).
22. G. D. LEE et al., Gas Chromatog. Intern. Symp., *3*, 475 (1961).
23. R. M. IKEDA et al., *J. Food. Sci.*, **27**, 455 (1962).
24. G. JAURÉGUIBERRY și R. WOLFF, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1962**, 1985.
25. E. A. BEJNAROWICZ și E. R. KIRCH, *J. Pharm. Sci.*, **52**, 988 (1963).
26. A. T. SHULGIN, *Nature (London)* **197**, 379 (1963).
27. A. T. SHULGIN și H. O. KERLINGER, *Naturwiss.*, **51**, 360 (1964).
28. M. I. ITTY și S. S. NIGAM, *Riechst. Aromen, Körperpflegem.*, **16**, 399 (1966).
29. G. M. SAMMY și W. W. NAWAR, *Chem. and Ind.*, **1968**, 1279.
30. J. BALDRY et al., *Intern. Flavor Food Add.*, **7**, 28 (1976).
31. C. R. MITRA, *Riechst. Aromen, Körperpflegem.*, **26**, 252 (1976).
32. Y. SAITO et al., Ger. Pat., 2, 842, 221, (1979).
33. P. A. BIACS și K. GRUIZ, *Herba Hung.*, **19**, *1*, 133 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

NICOTIANA TABACUM L.

Dintre cele cîteva zeci de specii de *Nicotiana (Solanaceae)* se cultivă în numeroase regiuni cu climă caldă și temperată de pe tot cuprinsul globului, specia *N. tabacum* L., cu flori roșii sau roz, și pe scară mai redusă *N. rustica* L, cît și hibrizi ai acestora cu alte specii de *Nicotiana.* În cadrul speciilor *N. tabacum* și *N. rustica* s-au dezvoltat în condiții ecologo-geografice diferite, numeroase subspecii și varietăți, a căror talie poate atinge mai mulți metri înălțime.

Nicotiana tabacum este originară din America Centrală și de Sud, de unde a fost introdusă la mijlocul secolului al XVI-lea de către spanioli în Europa, fiind cultivată la început ca plantă ornamentală și apoi de prin anul 1600 — mai întîi în Marea Britanie — ca plantă furnizoare de tutun de prizat și mai tîrziu de fumat.

Utilizare practică găsesc în primul rînd frunzele de *N. tabacum* care, supuse unui tratament special de uscare și fermentare, furnizează tutunul de fumat, mestecat și prizat [1]. Datorită conținutului în nicotină și alți alcaloizi de mare toxicitate, frunzele uscate și pulverizate sau extracte de frunze, sînt folosite la combaterea unor dăunători agricoli [2]. Tulpinile bogate în săruri de potasiu și calciu pot fi utilizate ca îngrășămînt și cele ale soiurilor cu tulpini lemnoase pot constitui materie primă pentru obținerea de hîrtie și plăci fibrolemnoase. Semințele conțin ulei gras care găsește aplicare în tehnică.

În farmacologie nicotina obținută din frunze, cît și săruri ale acesteia, ca salicilatul, bitartratul și sulfatul, sînt folosite pentru experimentări fiziologice.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Numărul mare de subspecii, soiuri și hibrizi, precum și condițiile ecologice diferite în care se cultivă planta, explică deosebirile destul de mari constatate în compoziția ei chimică, mai ales în reprezentarea cantitativă a diferiților compuși.

Frunzele

Numeroase date analitice din literatura de specialitate se referă la frunzele prelucrate, supuse procesului de uscare și fermentare. În cele ce urmează este prezentată compoziția chimică a frunzelor proaspete sau uscate, cu referiri la cele fermentate [1, 3, 37, 154].

Scanned with OKEN Scanner

Substanţe anorganice. Frunzele proaspete, mature, conţin 75—90% apă. După uscare la aer umiditatea scade la 20—30%, iar după fermentare la 15—17%. Frunzele complet uscate conţin 12—27% cenuşă. În tabelul 1 este prezentată compoziţia procentuală a cenuşei şi conţinutul frunzelor uscate în diferiţii componenţi ai cenuşei [1, 52, 145]. Se observă conţinutul ridicat în K şi Ca. În comparaţie cu frunzele multor altor plante, conţinutul maxim de Fe este de asemenea remarcabil.

Componenţa cenuşei variază mult în funcţie de soi, poziţia frunzei pe tulpină şi aprovizionarea solului cu azot şi alte elemente. Frunzele de la etajele inferioare sînt mai bogate în cenuşă decît cele superioare [1, 168].

Tabelul 1

Compoziţia cenuşei din frunze

Componentul	% din totalul cenuşei	% în frunzele uscate	Componentul	% din totalul cenuşei	% în frunzele uscate
K_2O	11,4—52,7	1,84—5,00	Al_2O_3	—	0,04—0,12
Na_2O	1,3—11,1	0,12—0,61	P_2O_5	1,2—10,4	0,25—1,16
CaO	18,1—54,3	0,40—7,85	SO_3	—	0,22—0,89
MgO	0,7—15,7	0,54—2,00	SiO_2	0,3—32,4	0,09—1,57
Fe_2O_3	1,5—13,1	0,10—0,39	Cl	0,4—17,6	0,07—1,99
MnO	—	0,10—0,29			

S-au mai găsit în frunze 30—130 mg Cu la 1 kg p.u., precum şi cantităţi mici sau urme de numeroase microelemente, printre care As, Se, Be, Br, Zn, Cd, Cr, Co ş.a. [3, 45, 52, 217, 285].

Cantitatea de N total din frunzele uscate este de 1,5—8,2%, din care 0,09—1,82% N amoniacal şi 0,04—3,78% N nitric, restul fiind N organic.

Cu cît cantitatea de cenuşă din frunze este mai mare, cu atîta calitatea lor este considerată mai inferioară [1, 359]; îndeosebi combinaţii ale clorului şi sulfului influenţează negativ calitatea aromatică a frunzelor [4].

Compuşi organici. Numărul compuşilor organici izolaţi sau identificaţi în frunze este foarte mare. Între conţinutul în compuşi organici din frunzele proaspete şi cel din frunzele uscate şi prelucrate apar deosebiri, datorită în primul rînd degradării mai mult sau mai puţin avansate sau transformării unor compuşi cum sînt glucidele solubile, protidele, polifenolii, clorofilele ş.a.

Reprezentarea cantitativă a diferiţilor compuşi organici variază în limite largi, în funcţie de soi şi varietate, vîrsta şi etajul la care se găsesc frunzele, precum şi de condiţiile ecologice. În tabelul 2 sînt arătate limitele în care se încadrează conţinutul principalelor grupe de compuşi organici din materia uscată a frunzelor proaspete, cît şi a celor fermentate (tutun) [1, 3, 52].

În cazul multor compuşi organici exista o corelaţie între cantitatea în care se găsesc în frunze şi calitatea acestora.

Dintre substanţele organice azotate interesează din punct de vedere practic în primul rînd alcaloizii. *N. tabacum* face parte din plantele cu

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2

Principalele grupe de compuşi organici din frunze

	% p.u.		% p.u.
N-nicotinic	pînă la 0,5	Substanţe pectice	6,3—12,8
N-proteic	0,8 — 3,0	Lipide brute	0,6— 3,4
N-amidic	0,02— 0,57	Acizi organici	5,5—29,3
Celuloză brută	8,0 —15,0	Răşini	3,0—16
Amidon	3,3 — 4,6	Ulei eteric	0,4— 1,2
Glucide solubile	1,0 —20	Ceruri	0,2— 0,3

un conţinut ridicat în alcaloizi; cam 64% din totalitatea acestora pe plantă sînt localizaţi la plantele mature în frunze. Alcaloizii principali din frunze sînt: (—)-nicotina, (—)-, (+)- şi (±)-nornicotina, (—)-anabasina şi (—) şi (±)-anatabina, aparţinînd clasei de alcaloizi cu nucleu piridinic [4, 37, 38b] (Vol. III, p. 2130 ş.u.); ei sînt însoţiţi de cantităţi mici de alţi alcaloizi din aceeaşi clasă şi de multe ori de cantităţi foarte mici de alcaloizi cu nucleu piperidinic, pirolidinic şi indolic. S-au izolat sau identificat următorii alcaloizi [157, 163]:

cu nucleu piridinic: (—)-nicotină, (—)-, (+)- şi (±)-nornicotină, (—)-anabasină, (—) şi (±)-anatabină, N-metil-anabasină, N-metil-anatabină, nicotin-l'-N-oxid [267], nicotirină, nicotelină, cotinină [38c], miosmină [43, 122a], piridină, α, β′- (3′,2)-dipiridil (izonicoteină), 3-piridil-metil- şi 3-piridil-propil-cetonă [37];

cu nucleu piperidinic: piperidină;

cu nucleu pirolidinic: pirolidină, N-metil-pirolidină, 2-metil-pirolidină, N-metil-pirolină;

cu nucleu indolic: harman, norharman [49].

Mulţi dintre alcaloizii secundari, mai ales cei cu nucleu piperidinic, pirolidinic şi indolic, consideraţi a fi produşi de transformare sau de degradare a celor principali cu nucleu piperidinic, apar în frunzele proaspete numai în urme sau sînt absenţi, ei fiind artefacte care se formează în decursul procesului de uscare sau fermentare a frunzelor; s-au adus de ex. recent argumente că α, β′-dipiridilul ia naştere în decursul uscării la cald a frunzelor în urma unui proces de oxidare a anatabinei [370]. În unele tutunuri au mai fost găsiţi l'-hexanoil- şi l'-octanoil-nornicotină [99], N′-carboxi-, N′-butanoil- şi N′-(4-dimetilaminobutanoil-)-nornicotină [347] şi 1-(1', 2''-S-nornicotin)-1-desoxi-β-D-fructofuranoză [371]. În frunze îmbătrînite au fost identificate N'-formil-anabasina, N'-formilanatabina şi N'-izopropilnornicotină [378]. Alcaloizi şi numeroşi compuşi azotaţi bazici se găsesc şi în fumul de tutun [37].

Variaţii mari se constată în conţinutul de alcaloizi al frunzelor în funcţie de soi şi factori externi. (—)-Nicotina constituie cu 1,7—3,5% p.u. alcaloidul principal din frunzele de *N. tabacum*, aceasta fiind o caracteristică de specie [40]. (—)-Nicotina este de asemenea principalul alcaloid din frunzele de *N. rustica*, *N. alata* şi *N. gossei*, dar există alte specii de *Nicotiana*, cum sînt *N. glutinosa*, *N. tomentosa*, *N. maritima* ş.a., la care alcaloidul principal din frunze este nornicotina şi specii ca *N. debneyi*,

Scanned with OKEN Scanner

N. glauca ș.a., cu anabasină ca alcaloid principal [5]. În natură se găsește numai (—)-nicotina, antipodul optic constituind un produs de sinteză.

Se disting soiuri de *N. tabacum* mai bogate sau mai sărace în nicotină. În mod excepțional conținutul frunzelor în nicotină depășește valorile arătate mai sus, putînd ajunge la unele soiuri pînă la 7% p.u. La soiul românesc Bărăgan 226, conținutul în nicotină al frunzelor uscate, stabilit la recolte din 6 ani consecutivi, s-a situat între 1,7—2,16 p.u. [250].

Aproape totalitatea nicotinei se găsește în frunze legată de acizi organici. S-a constatat existența unui paralelism între conținutul de nicotină și de acid citric al frunzelor. După date mai vechi, o cantitate mică de nicotină s-ar găsi sub formă glicozidică, ca agliconul unor glicozide numite tabacină și tabacilină [6, 7]. Mai recent a fost izolată din frunze N-glucozida acidului nicotinic [186].

Cantitatea de nicotină sporește în mod continuu cu dezvoltarea frunzelor, putînd fi în luna octombrie de 5—6 ori mai mare decît în iulie [9, 119]. Totuși, în timpul formării organelor de reproducție s-a constatat o scădere a nicotinei în frunzele deplin dezvoltate [187, 192]. Frunzele de la baza tulpinii au în stadiul înaintat de dezvoltare a plantei un conținut mai mic în nicotină și proteine (0,1—1,1% nicotină și 1,5—1,6% proteine p.u.) decît cele de la etajele superioare [8, 359].

Prin uscarea frunzelor se pierd cam 10% sau chiar mai mult din totalul alcaloizilor; convertiri și transformări de alcaloizi au loc și în decursul fermentației [3, 38c, 103, 353]. Experiențe cu ^{14}C-nicotină au demonstrat că nicotina poate fi metabolizată în plantă cu formare de aminoacizi și proteine [50].

Pe lîngă alcaloizi frunzele conțin cantități mici de alți compuși bazici azotați, ca metilamină, izoamilamină, colină, trigonelină [3, 37].

Pentru calitatea tutunului interesează conținutul frunzelor în proteine (vezi tabelul 2). Ele se pot separa — cel mai bine electroforetic — în mai multe fracțiuni cu proprietăți fizico-chimice diferite [146—148, 355]. Cunoașterea structurii primare a fracțiunii I (care a fost obținută în stare cristalină [315] permite stabilirea provenienței plantei [273a]. La construcția proteinelor din frunze participă cu 65% aminoacizii glicocol, leucină, lisină ac. asparagic, ac. glutamic, prolină, asparagină, glutamină [3]. În decursul uscării și fermentării frunzelor cantitatea proteinelor scade datorită unei hidrolize parțiale [197b, 369]. Prin extragerea proteinelor din frunze înainte de fermentare se obține un tutun cu calități superioare; datorită valorii lor nutritive ridicate, proteinele extrase pot fi utilizate în alimentație, ceea ce poate deschide noi perspective pentru culturile de *N. tabacum* [365].

Au fost identificați în frunze și aminoacizi liberi, ca prolină, ornitină, citrulină [307] și peptide [393].

Numeroase cercetări au vizat izolarea din frunze și caracterizarea fizico-chimică și biologică a diferitelor tipuri de ARN și ADN [138, 140—142, 191, 253, 279, 297, 299, 311, 339, 373, 398]. În ARN celular s-a semnalat prezența benziladeninnucleotidei [316]. Au fost găsite în frunze și nucleozide [139, 390], precum și adenină și guanină în stare liberă [13]. În frunzele tinere 30% din totalul fosforului este legat în ARN și 7% în ADN [14]. În frunzele din vîrful plantei a fost identificată *cis*-zeatin-D-ribozida [351].

Scanned with OKEN Scanner

În faza de înflorire a plantei conținutul în clorofilă al frunzelor este de 0,6—2,5 mg/kg p.p. Frunzele de la etajele superioare și mijlocii sînt mai bogate în clorofilă decît cele de jos. Clorofila scade cu îmbătrînirea frunzelor, iar raportul între clorofila a și b se modifică în favoarea clorofilei a [3, 150, 176a, 346, 359]. S-au constatat corelații între conținutul de clorofilă, ribuloz-1,5-difosfat-carboxilază și intensitatea fotosintezei [172], precum și între conținutul de clorofilă și de acid clorogenic [670]. În decursul uscării și fermentării frunzelor au loc procese de degradare a clorofilei, mai mult sau mai puțin intense la diferitele soiuri de *N. tabacum* [359, 397].

După cum se vede în tabelul 2, frunzele proaspete și prelucrate conțin cantități apreciabile de acizi organici, ca ac. oxalic (numai în frunzele prelucrate), (—)-malic, fumaric [3], glicolic [151, 166], D-gliceric, glioxilic, piruvic [304], malonic [305], α-cetoglutaric [306], formic, succinic, ftalic, oxalil-acetic, β-metil-valerianic, hidroxivalerianic ș.a. [16, 17, 265, 314]. Majoritatea acestor acizi se găsesc sub formă de săruri. Cantitatea de acid malic și acid citric crește cu dezvoltarea frunzelor, fiind maximală în frunzele mature [83, 359]. Cantități mai mari de acizi organici, cu excepția acidului oxalic, influențează negativ calitatea tutunului. S-a constatat existența unei corelații între acumularea acizilor organici și metabolizarea nitraților [83].

O importanță majoră în aprecierea calității frunzelor revine compușilor de aromă, majoritatea cărora sînt componenți ai uleiului eteric (vezi tabelul 2). Felul și cantitatea acestor compuși diferă mult de la frunzele proaspete la cele uscate și fermentate, întrucît numeroși dintre ei iau naștere în decursul proceselor de prelucrare a frunzelor în urma unor transformări chimice și enzimatice suferite de glucidele solubile, aminoacizi și alți compuși existenți în frunzele proaspete [317a, 368]. Deosebiri calitative și cantitative în componența uleiului eteric și a compușilor de aromă se constată și între diferitele soiuri și chiar varietăți. Marea majoritate a determinărilor analitice s-au efectuat asupra frunzelor uscate și fermentate; prin metode cromatografice și spectroscopice au fost identificați în frunzele fermentate vreo 300 componenți ai uleiului eteric și compuși de aromă [18—20, 127, 156, 181, 367], cuprinzînd numeroși alcooli, acizi organici, esteri, aldehide, cetone și fenoli [3, 37, 67b, 302, 359].

Printre componenții mai specifici ai uleiului eteric din frunzele proaspete și din tutun se numără cantități mici de docosanol-(1) [301], tetra-, hexa- și octa-cosanol-(1) [375], derivați furanici, ca furfurol, 5-metil-furfurol, acid β-furancarboxilic și trimetil-tridecil-furan (fitofuran) [143a], monoterpenoide, ca borneol, linalool, 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol (diol-acetilenic) [143b], diterpenoidele α- și β-levantenolida, labdane [317b, 400], cembrenă [337c], acizi di- și triterpenici [37, 132, 134, 161, 272], alte triterpenoide și ternoide superioare, ca solanesol și derivați oxigenați ai acestuia [77, 85b, 291], solanonă, fenilsolanonă [262, 264], solavetivonă [143a], solasconă [143d]. Din frunze îmbătrînite a fost izolat solanocromenă (presupus a avea ca precursor solanesolul), precum și neofitadienă [34]. Prezența în frunze a unor cantități relativ mari de solanesol (0,3—0,4% p.u.), poate fi considerată ca o caracteristică biochimică a genului *Nicotiana* [21]. Mai recent formula solanesolului (vol. II, p. 1786) a fost

Scanned with OKEN Scanner

revizuită, dovedindu-se că molecula este formată numai din 9 unități izoprenice [301].

Printre compușii de aromă din diferite tutunuri se numără și compușii azotați de tip alcaloidic, derivați ai piridinei și izochinolinei [264].

Uleiul eteric din frunze este însoțit de rășini, separabile în mai multe fracțiuni după solubilitatea lor în diferiți solvenți organici; ele sînt constituite în primul rînd din acizi superiori C_{22}, C_{23} și C_{24}, numiți acizi α, β și γ-tabacici (tabacenici) [22].

Sînt prezenți în frunzele proaspete compuși flavonici și polifenoli, liberi și sub formă de glicozide; se găsesc în cantitate mai mare acid clorogenic și rutină, însoțite de acid cafeic, acid chinic, acid cafeil-chinic, cafeil-putrescină, camferol, quercetină, quercimeritrină, scopolină, scopoletină, naringenină și naringină [307, 391]. Închiderea culorii frunzelor în timpul prelucrării lor se datorește în primul rînd formării unor pigmenți bruni într-un proces de oxidare și complexare a unor compuși polifenolici [38a]. Au fost găsiți în frunze compuși fenolici legați de poliamine [227a]. Aminofenoli sînt implicați în inducția florală [277c]. Glicozide ale quercetinei manifestă în frunzele vii acțiune de respingere față de insecta *Heliothis virescens* [248].

Glucidele sînt reprezentate în frunze prin celuloză și amidon (vezi tabelul 2), însoțite de cantități mai mici de alte poliglucide, ca dextrine, hemiceluloze, materii pectice, acid pectic liber și sub formă de sare de Ca și Mg. Sînt prezente și cantități mici de glucoză, fructoză, zaharoză, maltoză, rafinoză, stahioză [303] și aminoglucide, ca glucozamină și galactozamină [3, 23, 37, 51]. Din nervurile principale ale frunzelor au fost izolate 4-O-metilglucuronoxilan [272], un arabinoxiloglucan și un galactan [335, 350].

Cantitatea totală de glucide sporește cu dezvoltarea frunzelor, atingînd un maxim la sfîrșitul lunii august. Frunzele de la etajele superioare sînt în general mai bogate în glucide solubile decît cele inferioare. În perioada maturizării și îmbătrînirii frunzelor toate glucidele sînt intens metabolizate [131, 158, 177a, 180].

În decursul prelucrării frunzelor glucidele solubile suferă transformări profunde, dînd naștere, între altele, la numeroși compuși de aromă și de gust. La uscarea frunzelor în uscătorii raportul între amiloză și amilopectină din amidon suferă modificări [293]. În cazul soiurilor de *N. tabacum* cu un conținut mai ridicat de monoglucide în frunze se formează în decursul uscării lor combinații între glucide și aminoacizi, ca de exemplu alanin-glucoză și prolin-glucoză [128].

Raportul între glucide solubile și proteine, numit coeficient Schmuk, este frecvent considerat drept unul din criteriile de calitate a tutunului; un coeficient Schmuk între 1,8 și 3,0 indică un tutun de calitate superioară, la tutunurile inferioare coeficientul fiind mai mic de 1 [2].

Cantitățile mici de lipide din frunze (vezi tabelul 2) cuprind gliceride, fosfatide, incluzînd mai multe sfingoinozitofosfatide [342, 399] și steroli. Cei din urmă se găsesc atît liberi cît și sub formă de esteri și glicozide [136, 171, 292]. Au fost izolați următorii steroli: β-sitosterol, stigmasterol, ergosterol, campesterol, colesterol și calinasterol [3, 24, 88, 159, 170, 308]. În frunzele mature ale mai multor soiuri de *N. tabacum* a fost găsită următoarea proporție între principalii steroli: 43% stigma-

Scanned with OKEN Scanner

sterol, 30% β-sitosterol, 19% campesterol şi 8% colesterol [126, 135a]. Principalii acizi graşi din gliceride şi steride sînt acizii lauric, miristic, palmitic, oleic şi linoleic [25, 88]. Cantitatea de steroli din frunze variază cu stadiul de maturitate fiziologică şi în funcţie de umbrire [135a]. Pe parcursul dezvoltării plantei sterolii sporesc; frunzele din vîrf sînt mai bogate în steroli decît cele de la etajele inferioare [360]. Altoirea reciprocă tutun-tomate duce la o scădere a sterolilor şi polifenolilor din frunzele de tutun [84]. În decursul uscării la cald a frunzelor s-au constatat modificări calitative şi cantitative ale glico- şi fosfo-lipidelor [354].

Frunzele conţin obişnuitele carotenoide foliare în cantitate de aprox. 60 mg/100 g p.u. [26, 27, 37, 48, 150, 265, 402] inclusiv neoxantină (foliaxantină) [28]. Cantitatea de carotenoide scade mult în decursul procesului de fermentare a frunzelor [364]. Dihidroactiniolidina, identificată în frunze, este înrudită structural cu unii produşi de degradare a carotenoidelor [29]. Damascenona şi β-damascona [218] şi mai recent dehidrololiolida şi 3-oxo-actinidolul [381a], găsite în uleiul eteric al frunzelor fermentate, sînt consideraţi de asemenea produşi de degradare a carotenoidelor. În tutunul turcesc şi alte tutunuri a fost identificată 3,3-dimetil-7-hidroxi-2-octanona (sesonorcarotenoidă) [325a], 5,8-epoxi-6-megastigmen-3,9-diol şi 3,4-epoxi-7-megastigmen-5,9-diol (ambele norcarotenoide) [325b], iar în tutunul japonez „suifu" noi norizoprenoide, 3-hidroxi-5,6-epoxi-β-ionol [337a], 5,6-dihidro-3,6-epoxi-β-ionol [337d], precum şi fitotuberol (sesquiterpenoid) [337b] şi geranilgeraniadienă [381c].

Cerurile de la suprafaţa frunzelor sînt formate în primul rînd din parafine şi izoparafine, ca n-pentacosan, n-heptacosan, n-nonacosan, n-hentriacontan, n-triacontan, ş.a., de la C_8 pînă la C_{35} [30, 31, 41, 46]. Cantitatea diferiţilor alcani variază cu vîrsta frunzelor [178a, 377]. Ceara cuticulară mai conţine acizi graşi şi duvatriendioli (vol. II, p. 1635), a căror cantitate variază de asemenea cu dezvoltarea frunzelor [278, 377].

Hidrocarburi aromatice polinucleare, ca antracen, fenantren ş.a., care apar în cantitate mai mare în fumul de ţigară, par să existe în cantităţi foarte mici şi în frunzele proaspete [3, 37, 47].

S-a observat că frunzele îmbătrînite elimină etilenă [382].

Au fost izolate din frunze numeroase enzime şi studiate proprietăţile lor. Polifenoloxidaze, peroxidaze, catalaza şi alte oxidaze există sub formă de izoenzime în protoplaste, membrane celulare şi sucul intercelular [3, 33, 35, 37, 67d, 167, 193—197a, 199, 211, 213, 257]. Au mai fost izolate sau identificate enzime care participă la biosinteza şi metabolizarea nicotinei [374], a nucleotidelor şi acizilor nucleici [3, 36, 37, 200—203, 212, 331], lipaze [37], fosfataze [216, 263, 319], esteraze [213], transferaze [244], izomeraze [289], ATP [204], ureză [205], uricază şi alantoinază [208], nitrit- şi nitrat-reductaze [206, 207, 296], clorofilază [318], feredoxină [254, 324], fenil-alanin-amoniac-liază [277b], izoenzime ale glucoz-6-fosfatdehidrogenazei [330, 345], pirolin-5-carboxilat reductază şi pirolin-dehidrogenază [352] şi alte dehidrogenaze [125]. S-au constatat modificări ale activităţii unor enzime în decursul dezvoltării frunzelor; astfel, activitatea carboxilazelor KF 4.1.31 şi 32, creşte în perioada de dezvoltare a frunzelor şi scade în cele îmbătrînite [98]. În frunzele bătrîne activează endopeptidaze implicate în procesul de îngălbenire [209].

Scanned with OKEN Scanner

Au mai fost identificate substanțe de creștere, ca acid β-indolil-acetic [37, 344], gibereline [179], citokinină [155, 169] și compuși cu acțiune vitaminică, ca α-tocoferol (0,02% p.u.), inozitol și acid nicotinic [32, 34, 37, 153a, 183]; citokinina se găsește în frunze legată parțial de proteine [259]. În frunzele tinere a fost găsit un inhibitor de creștere de tip nou, un diol macrociclic nesaturat cu ciclu format din 14 C [252].

Rădăcinile. În cele ale plantelor mature se găsește aprox. 15% din totalitatea nicotinei existentă în plantă [1, 56]. Au fost aduse dovezi că biosinteza nicotinei are loc îndeosebi în rădăcini, de unde migrează spre alte organe unde este parțial convertită în alți alcaloizi [38a, 73c, 107, 287]; aceasta explică absența alcaloizilor în altoii de *N. tabacum* pe tomate [56]. A fost găsit în rădăcină alcaloidul piridinic numit anatabina, care nu apare în alte organe [176a].

Alți compuși izolați din rădăcini sînt: materii pectice caracterizate printr-un conținut ridicat în ramnoză, manoză, fructoză, xiloză și riboză [63], scopoletină [64] și enzime participante la biosinteza nicotinei [153b] și a aminoacizilor [190].

Tulpina. La plantele mature tulpina conține cam 18% din totalul nicotinei din plantă [1, 56]. Sînt prezente în tulpină poliglucide asemănătoare celor din frunze, cuprinzînd și xilani [272, 286]. Materiile pectice din tulpină sînt mai sărace în arabinoză și galactoză decît cele din frunze [63]. S-a constatat că segmentele de tulpină unde se formează mugurii florali conțin de 10 ori mai mult ADN decît cele la care apar mugurii vegetali [65]; în calusurile generative biosinteza tuturor tipurilor de ARN este mai intensă decît în calusurile vegetative [294]. ADN și ARN au fost găsiți și în măduvă [137, 152]. Peroxidaza izolată din părțile lemnoase și din măduvă prezintă activitate maximă în raport cu cea din alte organe [274]. A fost izolată din măduvă și izoperoxidază [189a] și din floem ATP [210]. Cenușa tulpinii este mai săracă în CaO și MgO decît cea a frunzelor [359].

Florile. Îndeosebi pistilii, ovarele și capsulele, sînt bogate în polifenoli liberi și glicozidici, ca acid clorogenic, rutină, scopolină, scopoletină, camferol, quercetină și 3,3′-dimetileterul acesteia, acid ferulic, acid *p*-cumaric [66, 67a, 71, 310]. Florile și capsulele sînt de asemenea bogate în polifenoloxidaze, peroxidaze, esteraze și alte enzime [67c, 164, 165, 188]. A mai fost semnalată în flori prezența acizilor acetic, melilotic și a amidei acidului caprilic [69]. Din polenul embriogenic au fost izolați ADN, ARN, proteine [133, 372] și aminoacizi [343]. În ovare se formează după polenizare cantități relativ mari de fitohormoni, polenul activînd enzimele implicate în biosinteza acestora [68]. Glutamină, acid asparagic și cantități foarte mici de alți aminoacizi au fost detectați în antere [349]. A fost obținut din flori 0,37—0,46% ulei eteric [401].

Semințele. În stadiu de maturitate deplină, semințele prezintă un conținut de 37% ulei gras format din gliceride cu acizii miristic, palmitic, stearic, oleic, linoleic și linolenic, cu predominarea acizilor oleic și linoleic [58, 284, 359]. În uleiul semințelor de proveniență românească a fost găsită următoarea proporție de acizi grași: acizii palmitic 8,07%, stearic 3,25%, oleic 11,9%, linoleic 76,13%, linolenic 0,65% [348]. Frac-

Scanned with OKEN Scanner

ţiunea lipidică mai cuprinde α-tocoferol [59] şi β-sitosterol, stigmasterol şi campesterol; sterolii se găsesc mai ales în stare liberă şi numai în cantitate mică sub formă de esteri şi glicozide; în decursul germinaţiei seminţelor şi al dezvoltării plantulelor sterolii liberi şi steril-esterii sporesc în cantitate, iar steril-glicozizii scad [60, 136].

Contrar unor date mai vechi, care indicau absenţa alcaloizilor în seminţele coapte, cercetări mai noi au demonstrat prezenţa nicotinei, nornicotinei şi a unor cantităţi foarte mici de anatabină, precum şi urme de anabasină. Seminţele necoapte sînt mai bogate în alcaloizi decît cele coapte; în decursul maturizării seminţelor, paralel cu scăderea alcaloizilor are loc şi o diminuare a aminoacizilor liberi, amidelor şi aminelor, dar o sporire a proteinelor de rezervă. Cantitatea alcaloizilor creşte în decursul germinaţiei seminţelor, sporul fiind în funcţie de temperatură şi lumină; seminţele germinate la întuneric sînt mai bogate în alcaloizi decît cele germinate la lumină. În plantule alcaloizii sînt localizaţi mai ales în meristemele radiculelor şi cele cotiledonice [53—55, 122b, 123, 192].

Seminţele coapte conţin numeroşi aminoacizi liberi şi proteine de rezervă care aparţin grupelor globuline, albumine şi gluteline [359] (vezi şi vol. I, p. 300, tabelul 25).

Au mai fost izolate glucidele glucoză, fructoză, zaharoză, rafinoză şi planteoză [61, 62] şi unele flavine, îndeosebi riboflavină, a căror cantitate sporeşte în perioada maturizării seminţelor şi în decursul germinaţiei [185].

Ca şi în toate celelalte organe ale plantei sînt prezente şi în seminţe polifenoloxidaze, peroxidaze şi alte oxidaze [67c, 70, 214, 215]. În plantule au fost detectate dipeptidaze [276].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Clima şi solul influenţează în mod diferenţiat conţinutul frunzelor în diferiţii compuşi care interesează din punct de vedere practic; se constată variaţii mai mari îndeosebi ale conţinutului de nicotină, alţi alcaloizi şi ulei eteric, iar mai mici în cel de aminoacizi, proteine, glucide solubile şi alţi compuşi [40, 101, 105, 124, 220, 290].

Fără a fi rigide, se pot formula următoarele relaţii generale între climă şi calitatea tutunului:

Umiditatea şi temperaturi mai scăzute favorizează creşterea conţinutului de nicotină din frunze, dar influenţează negativ acumularea uleiului eteric, ceea ce caracterizează tutunurile din regiunile mai nordice ale Europei, iar la noi în ţară pe cele de Satu-Mare; umiditate suficientă şi temperaturi ridicate favorizează formarea atît a nicotinei cît şi a uleiului eteric, rezultînd tutunuri foarte aromate, dar tari, cum sînt cele din unele zone tropicale şi subtropicale (Cuba, Indonezia etc.), folosite cu precădere la confecţionarea ţigărilor de foi; umiditatea scăzută sau seceta şi temperaturi mai ridicate, determină o scădere a conţinutului în nicotină, dar o sporire a uleiului eteric, ceea ce este caracteristic pentru tutunurile de tip oriental, aromate şi slabe, provenite din Turcia, Grecia, Bulgaria, Iugoslavia (Macedonia, Herţegovina), iar la noi în ţară din Dobrogea, sudul Moldovei, Drăgăşani.

Scanned with OKEN Scanner

S-a constatat că în condiţiile existente în sudul ţării noastre glucidele solubile, implicate în formarea compuşilor de aromă, sînt influenţate de condiţii pedoclimatice numai în proporţie de 25% în comparaţie cu dependenţa de soi care este de 75% [101]. Carenţa de apă afectează catabolismul prolinei în frunze [356, 396].

Numeroase experienţe în care planta sau frunzele au fost expuse la lumină de diferite lungimi de unde sau la diferite intensităţi de lumină solară, au arătat că iluminarea influenţează numai puţin conţinutul frunzelor în nicotină [90a, 224], dar favorizează formarea glucidelor solubile, polifenolilor şi sterolilor [89, 136]. În funcţie de intensitatea luminii şi de lungimea de unde s-au constatat modificări ale cantităţii şi în unele cazuri ale structurii şi activităţii unor proteine [106, 148], aminoacizi, acizi şi alcooli graşi [178b], alţi acizi organici [49, 97, 228], enzime (226a, 261], pigmenţi [227], glicozide (rutină) [130]. Intensităţi luminoase mai mari produc fotodegradări ale nicotinei şi clorofilelor [280]. În urma iradierii seminţelor germinate cu raze X s-a constatat o sporire a poliglucidelor cu caracter acid în membranele celulelor cotiledonice [270].

Deşi lucrările agrotehnice uzuale, exceptînd fertilizarea solului, influenţează în general numai puţin compoziţia chimică a plantei [72], aplicarea unor tehnici speciale de cultură, incluzînd şi densitatea plantelor, permit totuşi obţinerea unor plante cu un conţinut mai scăzut de alcaloizi în frunze [40, 73a].

Irigarea culturilor, îndeosebi irigarea prin aspersiune, duce la o îmbunătăţire a calităţii frunzelor datorită sporirii glucidelor solubile şi scăderii conţinutului de nicotină şi proteine [102]. În cazul unor plante cultivate pe nisip, modificări de pH ale mediului de cultură au rămas fără efect asupra conţinutului de nicotină al frunzelor [74].

Cîrnirea la un număr mai mic de frunze (pînă la 8) influenţează negativ calitatea frunzelor întrucît determină o sporire a nicotinei, proteinelor şi în general a azotului total; o diminuare a nicotinei s-a observat în cazul cîrnirii la un număr mare de frunze [124, 219].

Îngrăşămintele N, P, K influenţează favorabil producţia de frunze, dar modificări calitative semnificative se constată numai în cazul aplicării diferitelor forme de azot [75, 332]. Administrarea unor doze mari de îngrăşăminte cu N, îndeosebi de uree, are drept urmare sporirea nicotinei în frunze mature [78, 79, 80, 90, 144, 219, 251, 336], mai ales atunci cînd umiditatea solului este mare [40, 104]. S-au constatat şi variaţii în conţinutul de nicotină al frunzelor pe etaje sub influenţa azotului nitric şi amoniacal corelat cu umiditatea solului; la doze mici de azot cele mai bogate în nicotină sînt frunzele de la etajele inferioare, cele mai sărace sînt cele din vîrf, pe cînd la doze mari de azot situaţia este inversă [40, 100].

Sporirea dozelor de azot administrate în sol determină o creştere a conţinutului de proteine din frunze, o diminuare a glucidelor solubile şi a răşinilor [101], favorizează acumularea de nitraţi în frunze [76] şi influenţează, în funcţie de doze, cantitatea de polifenoli din frunze, de scopolină şi scopoletină din frunze şi rădăcini [77, 223, 338] şi de clorofilă, carotenoide şi unele lipide din frunze [329]. Azotatul de amoniu şi alte forme de azot anorganic stimulează formarea acidului giberelic A_3 în seminţe, ceea ce are drept urmare o stimulare a germinaţiei [82].

Scanned with OKEN Scanner

La administrarea de îngrășăminte fosfatice și potasice nu s-au înregistrat modificări semnificative ale conținutului în nicotină al frunzelor [90a]. Cantități mari de $PO_4H_2^-$ și Ca^{2+} în sol determină o acumulare de P și Ca în rădăcini [249].

Compoziția chimică a plantei suferă modificări și sub influența microelementelor. La plante crescute în soluții nutritive un adaos de săruri de Be, Cu, Pd ș.a. a determinat un spor de nicotină în frunze, pe cînd un efect contrar au avut Bi, Co, Mo, Pb ș.a.; în unele cazuri efectul microelementelor este neconcludent [84]. În cazul administrării de Na_2MnO_4 s-a constatat o intensificare a activității nitratreductazei în frunze și o sporire a conținutului de azot al plantei întregi [90b]. Doze mai mari de Cu în soluții nutritive determină o acumulare a acestui element în rădăcini și inhibă absorbția de Mg de către plantă [81]. S-au semnalat modificări în raportul dintre diferiții aminoacizi liberi din frunze ca urmare a prezenței mercurului [222] și altor microelemente în mediul nutritiv [295] și tulburări ale biosintezei clorofilei produse de fluor [221]. Modificări în conținutul de aminoacizi liberi au fost observate atunci cînd frunzele au fost ținute 24 de ore în soluții 0,25 mol. de săruri de Mg, Fe și Cu; ionii Mg^{2+} determină o sporire a aminoacizilor, îndeosebi a prolinei [358].

Tratarea plantelor suferind de deficit de Fe cu acid δ-aminolevulic determină o acumulare de coproporfirină în frunze [247]. Tratamentul foliar cu $MgSO_4$ duce la un spor de Mg în frunze [96].

Stropirea frunzelor cu soluții de substanțe de creștere, cum sînt acizii β-indolilacetic, 2,4-diclorfenoxiacetic, giberelic ș.a., are un efect de inhibare asupra formării nicotinei în plantă [73b, 85a, 224] și de dereglare a metabolismului normal al proteinelor [300], glucidelor [184] și polifenolilor [91]. Tratamentul cu kinetină stimulează rizogeneza și biosinteza alcaloizilor [281] și modifică structura membranelor celulare ale calusului [298].

Au fost cercetate efectele produse de peroxiacetilnitrat (PAN) asupra enzimelor participante la biosinteza poliglucidelor [111], a agmantinei asupra formării putrescinei în frunze [95], a inhibitorului de creștere B-995 și a acidului abscisic asupra compoziției chimice generale a plantei [93, 276], a hidrazidei maleice asupra activității substanțelor de creștere și asupra oxidazei acidului indolilacetic din plantă [313], a ozonului asupra lipidelor și acizilor grași din frunze [94].

În frunzele unor plante expuse unei atmosfere îmbogățite în O_3 s-a constatat o sporire a lipidelor totale, dar o diminuare a sterolilor liberi și acizilor grași din gliceride [379].

S-au detectat în frunze reziduuri ale unor insecticide, fungicide [121, 269, 321, 322], ierbicide (hidrazidă maleică) [340] și o slabă α- și β-radioactivitate [37]. Din frunzele tratate cu Ethrel au fost izolate sesquiterpenoidele fitotuberină și fitotuberol [381b]. Mediul înconjurător poluat este probabil cauza semnalării în frunzele unor culturi a urmelor de compuși organomercurici [173]. În frunzele unor tutunuri turcești au fost detectate urme de Po^{210} [327].

Numeroase cercetări au fost consacrate, îndeosebi în timpul din urmă, cunoașterii modificărilor ce survin în compoziția chimică a plantei atacate de agenți patogeni; se semnalează modificări cantitative, și în

Scanned with OKEN Scanner

unele cazuri structurale, a unor compuși. În cazul plantelor atacate de virusul mozaicul tutunului s-au constatat tulburări în metabolismul fosforului [230], proteinelor [231—234, 266, 271, 394, 395], acizilor nucleici [87, 232, 235—238, 282], polifenolilor și altor compuși aromatici [110, 244, 326], precum și în activitatea multor enzime [92, 189b, 226b, 233, 239—244, 275, 288, 334]. În plante atacate de virusuri au fost găsiți compuși aromatici legați de putrescină [246]. În tumori și necrozări determinate de diferiți agenți patogeni se observă de asemenea modificări cantitative și chiar structurale ale aminoacizilor, de exemplu apariția D-lizopinei [309], proteinelor [86, 120, 233], acizilor nucleici [229], glucidelor [256], fenolilor [120], cumarinelor [225], acidului glicolic și ascorbic [258] și unor enzime [120, 162]; în unele cazuri aceste modificări sînt foarte mari; s-a constatat, de exemplu că activitatea peroxidazei și fenoloxidazei în țesuturi necrozate din frunze este de 3—7 ori mai intensă decît în cele sănătoase, în timp ce cantitatea de pigmenți foliari este mult scăzută [120]. Modificări biochimice s-au semnalat și la plantele atacate de nematode [323]. Frunzele bătrîne sînt îndeosebi expuse la atacul agenților patogeni [120b, 198].

Din plante infectate cu *Pseudomonas lacrimans* a fost izolată fitotuberină [357]. Prezența în frunze a ergosta-4, 6, 8, 22-tetraen-3-onei este o indicație că ele sînt atacate de ciuperci [361]. Prin tratarea frunzelor sau a solului cu acid poliacrilic a fost obținută o mărire a rezistenței plantei față de atacul unor virusuri și ciuperci [362]. Lipopoliglucidele izolate din pereții celulari de *Pseudomonas solanacearum* pot induce rezistența plantei la atacul unor agenți patogeni [363].

S-a observat că modificări metabolice se instalează imediat în țesuturile rănite în urma exterminării unor frunze [177b].

Ameliorare. Dacă în trecut s-a urmărit în primul rînd obținerea unor linii pure ale diferitelor soiuri de *N. tabacum* și a altor specii de *Nicotiana,* în timpul din urmă s-au introdus în cultură îndeosebi hibrizi F_1 rezultați din linii pure. Literatura românească și universală este foarte bogată în lucrări care se ocupă de crearea unor hibrizi productivi și calitativ superiori [5, 15, 57, 108, 109, 112, 113, 174, 341]. Cu privire la caracteristicile biochimice s-a urmărit obținerea unor plante cu conținut scăzut de alcaloizi în frunze și coeficient Schmuk mai ridicat. Prin hibridare și selecție au fost create în România [108, 109, 383] și în alte țări [42, 192, 328, 384], soiuri care conțin în frunze 0,2—0,5% p.u. nicotină și coeficient Schmuk apropiat de 3.

Eforturile de ameliorare au fost îndreptate în timpul din urmă și spre crearea unor forme poliploide [384, 385] și haploide [386—389, 392], dintre care multe se caracterizează prin productivitate ridicată și însușiri biochimice care permit obținerea de tutunuri calitativ superioare.

Luîndu-se în considerare că (—)-nornicotina are o acțiune fiziologică mai puțin nocivă asupra organismului uman decît (—)-nicotina, s-a urmărit obținerea unor linii în care alcaloidul principal din frunze să fie (—)-nornicotina; cele arătate nu sînt valabile pentru (+)-nornicotină [58, 114—117] (vezi și vol. III, p. 2130, 2132). Un exemplu de modificări suferite de alcaloizi prin hibridare interspecifică este arătat în tabelul 3 [110, 111], din care rezultă că încrucișările între specii de *Nicotiana* duc

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3

Alcaloizii din frunzele unor hibrizi de Nicotiana

Speciile de *Nicotiana* încrucişate (alcaloidul principal)	Alcaloidul în F_1		Alcaloizi totali % p.u.
	principal	secundar	
N. tabacum × *N. sylvestris* (—)-nicotină (—)-nornicotină	(—)-nornicotină	(—)-nicotină	2,26
N. tabacum × *N. tomentosa* (—)-nicotină (—)-nornicotină	(—)-nornicotină	(—)-nicotină	1,20
N. tabacum × *N. glutinosa* (—)-nicotină (—)-nornicotină	(—)-nornicotină	(—)-nicotină	1,92
N. tabacum × *N. glauca* (—)-nicotină anabasină	(—)-nornicotină şi anabasină	(—)-nicotină	0,96

la modificări cantitative şi cîteodată chiar calitative ale alcaloizilor din frunze.

Hibridul poliploid T_3 (n=96), răspîndit îndeosebi în Canada, conţine 48—78% (—)-nornicotină şi 16—47% nicotină din totalul alcaloizilor prezenţi în frunze.

Prezenţa nicotinei sau nornicotinei în frunze fiind condiţionată în primul rînd genetic, factori de mediu, ca sol, climă şi îngrăşăminte, influenţează numai puţin interconversia celor doi alcaloizi. Totuşi, prin respectarea anumitor condiţii de recoltare şi uscare a frunzelor, se poate obţine o transformare mai mult sau mai puţin avansată a nicotinei în nornicotină [118, 119]; s-a observat că o astfel de conversie are loc şi în decursul prelucrării frunzelor plantelor care au fost tratate cu acid 2,4-cloretilfosfonic [182]. S-au efectuat cercetări asupra mecanismului de transformare a nicotinei în nornicotină [333].

Deoarece speciile de *Nicotiana* care au (—)-nornicotină ca alcaloid principal conţin de obicei cantităţi mai mari de miosmină şi anatabină, care influenţează negativ calitatea tutunului, se urmăreşte crearea prin ameliorare a unor soiuri sărace sau chiar lipsite de aceşti alcaloizi secundari [124].

Au fost obţinuţi şi hibrizi rezistenţi faţă de dăunători (de ex. faţă de *Peronospora tabacum* Adam) şi s-au explorat modificările genetice şi biochimice care ar putea explica rezistenţa faţă de dăunători [120, 175, 380]. Prin metoda fuzionării în polietilenglicol a protoplastelor mezofile ale unor varietăţi de *N. tabacum* şi *N. rustica* s-au creat hibrizi înalt rezistenţi faţă de virusul mozaicul tutunului [366].

Bibliografie

1. N. ANIŢIA, E. IOAN şi M. IRIMIE, „Tehnologia culturii tutunului", Edit. Ceres, Bucureşti, 1974.
2. .I. YAMAMOTO, *Adv. Pest. Contr. Res.*, 6, 231 (1965).
3. R. A. W. JOHNSON şi J. R. PLIMMER, *Chem. Rev.*, 59, 885 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

4. E. SPÄTH și O. BINIECKI, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **72**, 1809 (1949).
5. H. H. SMITH și C. R. SMITH, *J. Agric. Res.*, **65**, 347 (1942).
6. N. A. BERBIERI, *Atti Accad. Lincei*, **7**, 764 (1928).
7. K. YAMAFUJI, *Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, **8**, 1 (1932).
8. M. BUZARI, Dissertation, Univ. Hohenheim, 1971.
9. N. T. DELEANU și I. D. VLĂDESCU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **19**, 1366 (1937).
10. M. NGHUCHI et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **125**, 1017 (1968); *Phytochemistry*, **7**, 1861 (1968).
11. M. NOMA et al., *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 2439, 2441 (1973).
12. W. G. FRANKENBURG, *Adv. Enzymol.*, **6**, 309 (1946); **10**, 325 (1950).
13. H. MICHL și H. KUHN, *Fachl. Österr. Tabakreg.*, **1**, 14 (1954).
14. M. HOLDEN și N. W. PIRIE, *Biochem. J.*, **60**, 46 (1955); *Amm. Rev. Plant. Physiol.*, **9**, 15 (1958).
15. G. B. COLLINS et al., *Crop Sci.*, **14**, 77 (1974).
16. M. K. MIKHAILOV, *Dokl. Akad. Nauk SSR*, **122**, 1068 (1958).
17. R. L. STEDMAN și M. DYMICKY, *Tobacco*, **148**, 195 (1959).
18. R. F. DAWSON și E. WADA, *Tob. Sci.*, **1**, 47 (1957).
19. S. J. SHEEN și J. CALERT, *Tob. Sci.*, **2**, 1 (1969).
20. J. R. HLUBUCEK et al., *Acta Chem. Scand.* **28B**, 289 (1974).
21. J. STEVENSON et al., *Biochem. J.*, **88**, 52 (1963).
22. A. SHMUK și V. SHIROKAYA, *Vsesoyuz. Inst. Tab. Makh. Prom. Krasnodar*, **109**, 77 (1934).
23. C. NEUBERG și M. JACOBY, *Biochem. Z.*, **243**, 461 (1931).
24. D. N. HELLIER, *Chem. and Ind.*, **1959**, 260.
25. I. ONISHI și K. YAMAMOTO, *Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, **21**, 90 (1957).
26. G. S. FRAPS și W. W. MEINKE, *Arch. Biochem.*, **6**, 323 (1945).
27. A. SREENIVASAN și R. M. VAIDYA, *Liebigs Ann. Chem.* **20**, 720 (1948).
28. J. A. WEYBREW, *Tobacco*, **194**, 18 (1957).
29. W. C. BAILEY et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 2819 (1968).
30. A. CH. CHIBNALL et al. *Biochem. J.*, **28**, 2188 (1934).
31. M. E. KURILO, *Vsesoyuz. Inst. Tab. Makh. Prom. Krasnodar*, **125**, 117 (1935).
32. V. R. KHANALKAR et al., *Science*, **122**, 515 (1955).
33. W. FRISCH-NIGGEMEYER și K. K. REDDE, *Biochem. Biophys. Acta*, **26**, 40 (1957).
34. R. L. ROWLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5007 (1957); **80**, 6130 (1958).
35. L. SCHUSTER et al., *Biochem. Biophys. Acta*, **33**, 452 (1959).
36. I. NATHAM și A. RICHMOND, *Biochem. J.*, **140**, 169 (1974).
37. L. R. STEDMAN, *Chem. Rev.*, **68**, 153 (1968).
38. T. CONSTANTINESCU, *Ind. aliment.*, a. **20**, 22 (1969); b. **20**, 379 (1969); c. **22**, 331 (1971); **24**, 255 (1973); *Lucr. Inst. cercet. aliment.*, **11**, 73 (1973); d. *Ind. aliment.*, **24**, 136 (1973).
39. E. DEMOLE și B. DOMINIQUE, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 681 (1971).
40. N. ANIȚIA, *Bul. Tutun.*, **1—4**, 3 (1949).
41. I. G. MOCHACEV și V. P. PISKALOV, *Rast. Resur.*, **6**, 423 (1970).
42. I. BOLSUNOV și H. KUHN, „Acta 2. Congr. Intern. Tabac, Bruxelles", 1958, p. 377.
43. O. FEJÉR-KOSSEY, *Herba Hung.*, **11**, 19 (1972); *Phytochemistry*, **11**, 415 (1972).
44. R. A. ANDERSEN și M. J. KASPERBAUER, *Phytochemistry*, **10**, 1229 (1971); *Plant Physiol.*, **51**, 723 (1973).
45. T. C. TSO, *Bot. Bull. Acad. Sinica*, **7**, 28 (1966).
46. J. D. MOLD et al., *Biochemistry*, **2**, 605 (1963).
47. K. GROB, *Beitr. Tabakforsch.*, **3**, 403 (1966).
48. H. E. WRIGHT et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **82**, 107 (1959); *Chem. and Ind.*, **1961**, 1491; *J. Org. Chem.*, **27**, 918 (1962); *Phytochemistry*, **3**, 525 (1964).
49. E. H. POINDEXTER și R. D. CARPENTER, *Phytochemistry*, **1**, 215 (1962).
50. G. S. ILJIN și M. YA. LOVCOVA, *Prikl. Biochim. Mikrobiol.*, **3**, 354 (1970).
51. E. J. BOURNE et al., *Phytochemistry.*, **6**, 423 (1967).
52. P. KÖNIG, în A. BÖMER et al., „Handbuch der Lebensmittelchemie", Julius Springer, Berlin, vol. VII, 1934, p. 277 ș.u.
53. G. S. ILJIN, „3. Intern. Symp. Biochem. Physiol. Alkaloide", Halle, Akad. Verlag, Berlin, 1966, p. 165; *Izv. Akad. Nauk SSSR*, Ser. Biol., **6**, 835 (1967).
54. J. CHAZE, *Ann. Sci. Nat. Bot.*, **14**, 5 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

NICOTIANA RUSTICA L.

Specia *Nicotiana rustica*, cu flori albe, cunoscută la noi sub denumirea populară de mahorcă, este îndeaproape înrudită cu *N. tabacum*, ea făcînd parte din grupa speciilor de *Nicotiana* cu (—)-nicotină ca alcaloid principal. Compoziția chimică a celor două specii este asemănătoare, unele deosebiri existînd mai ales în reprezentarea cantitativă a unor compuși din diferitele organe.

Originea, răspîndirea și principalele utilizări practice sînt aceleași ca ale speciei *N. tabacum* (vezi acolo). Frunzele de *N. rustica* mai servesc la obținerea nicotinei, precum și a acizilor citric și malic.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele

Substanțe anorganice. Conținutul în apă al frunzelor proaspete este de 80—86%. Frunzele sînt bogate în cenușă, 18—26% p.u., principalii componenți fiind CaO (pînă la 44% din totalul cenușei), K_2O, MgO și SiO_2 [1].

Compuși organici. Se constată ca și în cazul speciei *N. tabacum*, deosebiri cîteodată mari, în reprezentarea cantitativă a compușilor organici la diferitele soiuri de *N. rustica*. În tabelul 1 sînt prezentate limitele în care variază conținutul în principalii compuși organici din frunze [1].

Tabelul 1

Compoziția chimică generală a frunzelor, % s.u.

N. total	3—6	Celuloză	6—10	Acizi organici totali	15—20
N. proteic	2,3—3,8	Amidon	1,4—3,2	Acid citric	3,7—5,8
Proteine	9—25	Glucide solubile	0,7—4,2	Materii pectice	4,7—5,8
Nicotină	5—10,4	Polifenoli	1,5—2,5	Rășini aromate	3—8

În comparație cu frunzele de *N. tabacum*, cele ale majorității soiurilor de *N. rustica* sînt mai bogate în (—)-nicotină și alți compuși azotați; aceasta este valabil și pentru celelalte organe ale plantei.

(—)-Nicotina, principalul alcaloid din frunze (vezi tab. 1), este însoțit numai de cantități mici de alcaloizi secundari, dintre cei care se găsesc și în frunzele de *N. tabacum* [1, 24].

Scanned with OKEN Scanner

Acţiunea insecticidă manifestată de frunze (pulberi şi extracte), se datoreşte conţinutului ridicat de nicotină [13]. În aprecierea calităţii comerciale a frunzelor conţinutul în nicotină şi proteine constituie un criteriu principal.

După cum rezultă din tabelul 1, frunzele sînt bogate în acizi organici, îndeosebi în acizii citric şi malic; remarcabil este şi conţinutul în materii pectice şi răşini aromate. Principalii steroli din frunze sînt sitosterolul şi stigmasterolul, care formează 40,7, resp. 40,2% din totalul sterolilor [22].

Au mai fost izolaţi din frunze şi caracterizaţi ARN ribozomali [12, 25a] şi ARN din cloroplaste [25b].

Majoritatea compuşilor organici izolaţi din frunzele proaspete şi fermentate de *N. tabacum* se găsesc şi în cele de *N. rustica* [2—4].

În decursul dezvoltării frunzelor conţinutul de nicotină şi de glucide sporeşte, în timp ce proteinele scad; conţinutul de clorofilă parcurge un maxim, pentru a scădea în frunzele bătrîne [1]. A fost constatată o corelaţie între biosinteza proteinelor, reducerea nitraţilor şi acumularea de acid malic în frunze [15]. În frunzele în curs de dezvoltare a fost semnalată prezenţa N-malonil-metioninei [14].

Rădăcinile. Conţin nicotină în cantităţi ce nu depăşesc 1% p.u. [1]. A fost evidenţiată prezenţa acidului glioxilic şi a glicocolului care suferă în rădăcini metabolizări intense [16].

Tulpina. Au fost găsiţi în tulpină doi alcaloizi: (—)-nicotina (1,5—3% p.u.) şi anatabina. Remarcabil este conţinutul relativ mare în proteine (5% p.u.) [1, 19].

Seminţele. (—)-Nicontina este prezentă şi în seminţele necoapte şi în cele coapte, constituind ca şi în frunze alcaloidul principal, care este însoţit de alţi alcaloizi, ca nornicotină, anabasină ş.a. Pe măsură ce seminţele se coc cantitatea alcaloizilor scade, fără ca raportul între ei să se modifice [5—7, 18]. Nicotina a fost identificată şi în plantule [23].

Principalii acizi graşi care intră în structura uleiului gras din seminţe sînt acizii linoleic şi oleic (56,8 resp. 26,9% din totalul acizilor graşi) [28]. S-a constatat existenţa unei corelaţii directe între conţinutul seminţelor în aminoacizi liberi şi puterea lor de germinaţie [8].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Efectele climei şi ale altor factori externi asupra compoziţiei chimice a speciei *N. rustica* sînt asemănătoare celor arătate la specia *N. tabacum* (vezi acolo).

În condiţii de climă foarte caldă şi secetoasă, cu luminozitate intensă, întîlnite de exemplu în Africa de nord, conţinutul frunzelor în alcaloizi poate ajunge la valori foarte ridicate, 14—16% nicotină p.u. [9, 10]. Modificări în reprezentarea cantitativă a unor compuşi şi în metabolismul lor sub influenţa unor intensităţi luminoase şi lungimi de unde diferite, au fost constatate în cazul unor aminoacizi, proteine, acizi nucleici şi pigmenţi liposolubili [11, 27].

Scanned with OKEN Scanner

Deficit de Mg în sol are drept urmare o creştere a conţinutului frunzelor în acid malic, dar o scădere a acidului citric; lipsa de Mn în sol are un efect invers [17].

O tratare termică de scurtă durată a rădăcinilor determină o sporire a acidului abscisic în plantă, ceea ce are drept urmare o intensificare a creşterii lăstarilor şi o inhibare a dezvoltării rădăcinilor [21]. Formarea de ARN ribozomal în cloroplastele şi citoplasma din frunze este inhibată de 5-fluorouracil [32]. Expunerea plantei la radiaţii UV stimulează biosinteza nicotinei [30] şi formarea de ARN în rădăcini şi inflorescenţe [29]. Din plantele inoculate cu virusul mozaicul tutunului a fost izolat fitotuberol [31].

Ameliorarea. Prin selecţie şi hibridare s-a urmărit în primul rînd obţinerea unor plante cu productivitate ridicată în frunze.

Conţinutul în alcaloizi totali al organelor subterane şi aeriene ale hibrizilor amfiploizi *N. rustica* x *N. glauca,* este în primele stadii de dezvoltare ale plantei, mult scăzut faţă de cel al părinţilor, unii alcaloizi secundari, ca anatabina, oxinicotina şi 3',2-dipiridilul fiind absenţi. În decursul ontogenezei se modifică raportul dintre diferiţii alcaloizi şi apare anatabina, probabil în urma unui proces de transformare a nicotinei [19].

În seminţele hibrizilor *N. rustica* x *N. glutinosa* s-au constatat modificări calitative şi cantitative la aminoacizi şi proteine în comparaţie cu seminţele parentale [20].

Cercetările asupra compoziţiei chimice a hibrizilor *N. rustica* cu alte specii de *Nicotiana* au adus un aport valoros la biologia generală a genului *Nicotiana* [26].

Bibliografie

1. B. A. RUBIN, „Fiziologhia Selskohozaistvennih Rastenii", Vol. XI. „Fiziologhia Tabaka", Moskov, Univ., 1971, p. 275 ş.u.
2. L. R. STEDMAN, *Chem. Rev.*, **68**, 153 (1968).
3. I. KRIWOUSSOV, *Vsesoyuz. Inst. Tab. Makh. Prom. Krasnodar*, **145**, 57 (1948).
4. A. P. SMIRNOV, *Vsesoyuz. Inst. Tab. Makh. Prom. Krasnodar*, **140**, 115 (1939).
5. H. SCHMID şi M. SERRANO, *Experientia*, **4**, 311 (1948).
6. K. MOTHES şi A. ROMEIKE, *Biol. Zbl.*, **70**, 97 (1951).
7. K. BLAIM, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Biol.*, **15**, 117 (1967).
8. G. GIOVANNOZZI-SERMANNI şi M. E. SCARASCIA-VENEZIAN, *Il Tabacco*, **50**, 71 (1956).
9. I. BOLSUNOV, *Fachl. Mitt. Österr. Tabakreg.*, 2—3, 3, 7 (1952).
10. M. S. DARWISH et al., *Egypt. J. Pharm. Sci.*, **14**, 117 (1973).
11. J. BARCELO et al., *Anal. Edafol. Agrobiol.*, **28**, 665 (1969); **30**, 1149, 1163 (1971); *Rev. Esp. Fisiol.*, **28**, 21, 29 (1972).
12. D. MUNSCHE şi R. WOLLGIEHN, *Biochim. Biophys. Acta*, **340**, 437 (1974).
13. F. GAYAR et al., *Z. Angew. Entomol.*, **78**, 49, (1975).
14. B. LADEŠIC et al., *Phytochemistry*, **9**, 2105 (1970).
15. A. BEN-ZIONI et al., *Physiol. Plant.*, **23**, 1039 (1970).
16. CH. W. PRATHER şi E. C. SISLER, *Phytochemistry*, **11**, 1637 (1972).
17. N. L. Ilniskaia şi M. I. SKOLNIK, *Trudy Bot. Inst. Akad. Nauk SSSR. Ser. 4*, **20**, 173 (1970).
18. N. S. MINOJEDINOVA şi G. S. ILJIN, *Priklad. Biochim. Microbiol.*, **10**, 914 (1974).
19. M. I. LORKOVA et al., *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Ser. Biol.*, **2**, 255 (1972).
20. V. L. BANNIKOVA et al., *Ţitologh. Genet.*, **8**, 291 (1974).

Scanned with OKEN Scanner

21. I. CHANAN et al., *Physiol. Plant.*, **29**, 355 (1973).
22. A. L. S. CHENG şi S. J. SHEEN, *Theoret. Appl. Genet.*, **42**, 181 (1972).
23. P. ANGUERA MONTE, *Circ. Farm.*, **33**, 247, 167 (1975).
24. D. NEUMANN, *Biochem. Physiol. Pflanz.*, **168**, 511 (1975).
25. R. WOLLGIEHN et al., *Biochem. Physiol. Pflanz.*, a. **170**, 381 (1976); b. **172**, 60 (1978).
26. YA. CHOBANOVA, *Genet. Selekts. (Bulg.)*, **10**, 50 (1977).
27. M. SERRANO et al., *Anal. Edafol. Agrobiol.*, **28**, 665 (1969).
28. C. S. GOMAA şi D. W. BISHAY, *Egypt. J. Pharm. Sci.*, **17**, 63 (1976).
29. M. T. PINOL şi C. MORALES, *Anal. Edafol. Agrobiol.*, **38**, 257 (1979).
30. M. SERRANO şi M. T. PISOI, *Anal. Edafol. Agrobiol.*, **38**, 667 (1979).
31. R. UEGAKI et al., *Phytochemistry*, **19**, 1229 (1980).
32. S. LERBS et al., *Biochem. Physiol. Pflanz.*, **175**, 516 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

PAPAVER SOMNIFERUM L.

Papaver somniferum L. *(Papaveraceae)*, plantă ierboasă, anuală, cunoscută la noi sub numele de mac, este una dintre cele mai vechi specii utilizate și cultivate de om. Este, probabil, originară din regiunea de est a bazinului mediteranean, dar nu se mai găsește astăzi decît în cultură. Fiind cultivată încă din antichitate, s-au format numeroase varietăți și rase, care diferă între ele prin caractere morfologice, ca forma și culoarea florilor, culoarea semințelor, forma și dimensiunea capsulelor sau forma frunzelor, precum și prin conținutul în componenți chimici. Dintre varietăți, cele mai cunoscute sînt: var. *album* D.C. cu flori albe, semințe alb-gălbui și capsule ovoide indehiscente; var. *nigrum* D.C. cu flori violacee, semințe albastre-cenușii, capsule globuloase dehiscente; var. *glabrum* Boiss. cu flori roșii-purpurii, semințe aproape negre, capsule globuloase mari; var. *setigerum* D.C. cu flori violete, capsule subglobuloase dehiscente și frunze păroase.

În scop medicinal se utilizează latexul coagulat spontan, care se scurge în urma inciziilor practicate în capsulele imature, numit opiu, cît și alcaloizii deosebit de importanți pentru terapeutică, care se extrag din opiu sau direct din capsule. Semințele și uleiul gras din semințe sînt larg utilizate în alimentație. Uleiul gras obținut prin presarea semințelor la rece este comestibil; a doua presare la cald dă un ulei sicativ utilizat în industrie. Reziduurile de la extragerea industrială a uleiului, pot fi utilizate în anumite condiții (din cauza prezenței eventuale a unor cantități mici de alcaloizi) la furajarea animalelor.

S-a pus problema extragerii alcaloizilor direct din capsulele de mac imature *(Fructus Papaveris immaturi)* sau din *Herba Papaveris* în stare proaspătă, dar din punct de vedere economic această variantă nu s-a dovedit rentabilă [1, 2].

În scop alimentar, macul se cultivă mai ales în Europa centrală și orientală. În urma cercetărilor întreprinse de Kabay, care în 1930 a elaborat un procedeu de extragere a alcaloizilor din capsulele mature *(Fructus Papaveris maturi, Capita Papaveris)*, rămase ca deșeu după separarea semințelor, culturile din regiunile cu climă temperată au devenit și de interes farmaceutic.

Macul pentru opiu se poate cultiva în regiunile cu climă caldă din Asia (Anatolia—Turcia, Turkestan—U.R.S.S., Iran, India, Pakistan, Birmania, Thailanda, R. P. Chineză), din America Centrală și de Sud (Mexic, Argentina, Ecuador, Peru), precum și din sud-estul Europei (Iugoslavia și Bulgaria). Pe baza convenției O.N.U. din 1961 asupra stupefiantelor, culturile din țările producătoare de opiu sînt riguros controlate. Numărul țărilor cu culturi autorizate este din an în an mai restrîns. Cu tot contro-

Scanned with OKEN Scanner

lul sever ce se aplică, se estimează că suprafeţele cultivate clandestin sînt deosebit de extinse.

Macul, mai ales var. *setigerum*, se cultivă şi în scop ornamental.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Capsulele şi opiul

Substanţe anorganice. Conţinutul în apă al capsulelor proaspete, recoltate la 4—6 săptămîni după înflorire, este de 15—20%. Opiul de diferite proveniențe conține 4,6—6,5% apă [4]. Capsulele mature uscate conţin circa 13,6% cenuşă [3], iar opiul, după proveniență, 3,17—9,17% [4]. În cenuşa opiului s-au găsit: 0,25—0,70% Na, 33,2—39,7% K, 3,1—5,1% Ca, 1,0—1,8% Mg, 0,012—0,025% B, 0,4—3,0% Al, 2,0—13,5% Si, 0,04—0,10% Ti, 0,014—0,050% Mn, 0,4—1,4% Fe, 0,03—0,11% Cu, 0,018—0,094% Pb şi 12,7—23,80% PO_4 [4, 5]. Conţinutul cenuşei în aceste elemente poate servi ca un indiciu pentru stabilirea provenienței opiului [5]. În capsulele uscate s-a găsit <0,01 mg% Hg [198].

Compuşi organici. Componenţii principali ai capsulelor şi opiului sînt alcaloizi izochinolinici (vol. III, p. 2214 ş.u.). Ei sînt localizaţi în latexul din laticifere. Prin centrifugare s-au putut separa din latex mici granule, care constau mai ales din particule vacuolare, pentru care s-a propus denumirea de „vezicule alcaloidice“ şi cărora unii autori le atribuie un rol în biosinteza, metabolizarea, înmagazinarea (95—99% din alcaloizi se găsesc în vezicule) şi transportul alcaloizilor dintr-un organ în altul [6—9].

Conţinutul capsulelor în alcaloizi variază foarte mult după proveniență, varietate, soi, fiind totodată influenţat de condiţiile pedoclimatice şi de stadiul de dezvoltare al plantei. Diferenţele în valorile obţinute de diverşi cercetători se datoresc şi metodelor de determinare cantitativă aplicate. Deoarece morfina este alcaloidul major şi cel mai important, valoarea drogului se exprimă, de obicei, prin conţinutul în morfină; pentru capsulele uscate s-a obţinut un conţinut de morfină cuprins între 0,10—1,0% [10b, 11—14], iar în cazul populaţiilor neameliorate, în medie de 0,30—0,40% [12]. Opiul este mult mai bogat în alcaloizi, conţinutul în morfină variind între 3—25% [10a, 15, 16].

Spectrul alcaloizilor este complex: principalii reprezentanţi ca morfina, codeina, narceina, narcotina, papaverina, tebaina, au fost izolaţi încă în secolul trecut. Prin mijloace moderne s-au separat încă numeroşi alţi alcaloizi, astăzi fiind cunoscuţi peste 40 [10c, 20]; ei au fost izolaţi întîi din opiu, unde concentraţia lor este mai mare, dar mulţi au fost regăsiţi şi în capsulele proaspete sau uscate. Pe baza structurii se disting 7 tipuri de alcaloizi şi anume:

de tip morfinan, din care fac parte: morfina [21—23], codeina [22, 24—26], tebaina [22, 25—27], pseudomorfina (ψ-morfină, oxidimorfină, dehidromorfină) [28—30], neopina (β-codeină) [31], 10-hidroxicodeina [32], salutaridina [33, 34], codeinona [35];

de tip benzil- şi benziltetrahidroizochinolină: papaverina [22, 23, 26, 36, 37], laudanosina [29], laudanidina ((—)-laudanină,

triptopină [38]) [29, 34], laudanina ((±)-laudanidină) [29], papaveraldina (xantalină) [23, 31, 39, 40], codamina [29, 41], palaudina [34, 42, 43], reticulina [34, 44], orientalina [37];

de tip ftalidizochinolină: pacodina (papaverolin-6,3′,4′-trimetileter) [41], tetrahidropapaverina [41], (—)-narcotina ((—)-noscapină) [22, 24—26, 45], narcotolina [26, 37, 46—48], narceina [28, 49], oxinarcotina (nornarceină) [50], gnoscopina ((±)-narcotină) [23, 31], narceinimida [23];

de tip protopină: protopina [29, 40], criptopina (criptocavină) [37, 40, 51, 52], α-allocriptopina [53], β-allocriptopina [23];

de tip aporfină: corituberina [54], magnoflorina [54], izoboldina [41, 55];

de tip protoberberină: coreximina [41], (—)-izocoripalmina (Baza X, somniferină) [10c, 34, 56], (—)-canadina [40], (—)-scoulerina [53], stefolidina ((—)-2,10-dihidroxi-3,9-dimetoxitetrahidroprotoberberină) [43], coptizina [57], berberina [58];

de tip N-metilreadină, papaverubina B (O-metilporfiroxină), papaverubina C [10c], papaverubina D (porfiroxina) [10c, 56, 59], papaverubina E [60], glaudina [10c].

S-a mai izolat din opiu sanguinarina de structură benzofenantridinică, a cărei prezență, ca și a berberinei și coptizinei, n-a fost însă confirmată [56]. Unii alcaloizi izolați din opiu, cum sînt laudanina, papaveraldina, oxinarcotina, gnoscopina, pseudomorfina, 10-hidroxicodeina, ca și hidrocotarnina de structură izochinolinică simplă, nu sînt probabil genuini, ci se formează prin oxidare, hidroliză sau racemizare, în timpul conservării drogului sau în timpul extragerii lor [20, 39, 56]. În afară de alcaloizii menționați s-au mai izolat din opiu, alcaloizii încă necaracterizați, denumiți lantopină, papaveramină și meconidină [29].

Se pare că unii alcaloizi, cum sînt morfina și codeina, se găsesc în plantă în parte legați [1, 19, 205]. S-a observat că după o prealabilă fermentare a macului verde, se poate obține o cantitate mai mare de morfină decît cea estimată prin metodele analitice aplicate înainte de fermentare [1].

Cantitatea în care se găsesc alcaloizii în opiu sau capsule variază mult; din acest punct de vedere se cunosc diverse rase chimice, uneori delimitate geografic. Astfel, opiul de India, Iran și Japonia este bogat în narcotină [15, 61], în timp ce opiul obținut în Franța și Cehoslovacia este lipsit de acest alcaloid [15, 62]. Se distinge un opiu de tip papaverină din Europa occidentală și din Macedonia și unul de tip tebaină din sud-estul Asiei și din India [61, 63]. Diferențe mari în conținutul diverșilor alcaloizi se constată și de la soi la soi [64]. Limitele între care variază conținutul capsulelor și opiului în principalii alcaloizi sînt arătate în tabelul 1 [10a, 10b, 61].

Alți alcaloizi cum sînt codamina sau laudanina, se găsesc chiar în opiu în cantitate foarte mică (0,003—0,005%) [29].

Alți compuși organici azotați întîlniți în capsule sînt: aminoacizi liberi și legați, ca acid aspartic, acid glutamic, lizină, arginină, glicină, serină, asparagină, glutamină, treonină, alanină, acid α-aminobutiric, prolină, acid pipecolinic, valină, leucină, fenilalanină. Tirozina se găsește

Tabelul 1

Conţinutul capsulelor uscate şi opiului în principalii alcaloizi

Alcaloidul	% Capsule	% Opiu	Alcaloidul	% Capsule	% Opiu
Morfină	0,10 —1,0	3—25	Papaverină	0,008—0,04	0,5—2,7
Narcotină	0,022—0,06	2—12	Narcotolină	0,075—0,125	—
Codeină	0,027—0,043	0,5—3	Narceină	—	0,1—0,4
Tebaină	0,008—0,015	0,2—3,2			

mai ales combinată, iar liberă numai în urme. Histidina este prezentă numai liberă, în cantitate foarte mică [65].

Spectrul aminoacizilor din latex este oarecum diferit de acela din diferitele organe aeriene; astfel, acidul aspartic liber şi combinat se găseşte în latex în cantitate mai mare decît acidul glutamic, pe cînd în organele aeriene acidul glutamic depăşeşte de 2—3 ori cantitatea de acid aspartic. Fenilalanina şi tirozina sînt abundente numai în latex. Raportul între alanina liberă şi legată este mai mare ca 1 în diferitele organe, dar numai 0,5 în latex [65].

În latexul capsulelor, ca şi în opiu, s-a pus în evidenţă prezenţa unui mare număr de enzime ca oxidaze, peroxidaze [15, 66], fenoloxidaze [67, 68], răspunzătoare probabil pentru oxidarea şi degradarea morfinei din opiu în timpul uscării şi conservării acestuia, producînd scăderea conţinutului în morfină cu 7—35% [66, 68]. S-au mai găsit invertază [66], polifenolază [69], tirozinază [69], metiltransferaze [70], demetilaze [71], fosfataze, fosfomonoesterază [70], protează [15].

Glucidele simple sînt reprezentate în capsule şi opiu prin glucoză, fructoză, zaharoză, xiloză [72], sedoheptuloză, manoheptuloză [73, 74], gliceromanooctuloză şi o heptuloză neidentificată [74]. Dintre poliglucide capsulele conţin 57,3% holoceluloză, 22% pentozani, 9,4% pectine [3]. După hidroliza acidă parţială a poliglucidelor s-au identificat în hidrolizat acizii galacturonic, glucuronic şi metilglucuronic cuplaţi cu xiloză, ramnoză, galactoză şi fucoză [75]. A fost separată o poliglucidă complexă care a dat prin hidroliză acidă arabinoză, xiloză, ramnoză, glucoză, galactoză, un acid uronic, probabil acid galacturonic şi un component neidentificat [73]. Mai recent s-au izolat mioinozitol şi eritritol [74]. Plastidele din latex conţin, pe lîngă poliglucide ca α-amiloză şi amilopectină, şi lipoproteine [76].

S-au mai izolat din opiu o serie de acizi organici, cel mai caracteristic fiind acidul meconic, separat împreună cu morfina şi denumit la început acid opianic; se găseşte în opiu în cantitate de 3—6,5% mai ales legat cu morfina şi alţi alcaloizi [21, 77, 78]. Opiul mai conţine acizii (±) lactic (1—2%), malic, tartric, citric, acetic, succinic [79]. Din ovar, placentă şi pericarpul fructelor tinere au fost izolaţi acizii *p*-hidroxibenzoic, vanilic, *p*-cumaric, cafeic, ferulic şi sinapic, precum şi alţi acizi fenolici neidentificaţi [109]. Placenta fructelor tinere conţine cantităţi relativ mari de substanţe de creştere (auxine) [110]. Din capsule uscate s-au izolat acizii cafeic (20,4 mg%), *p*-cumaric (3,3 mg%), ferulic şi *p*-oxibenzoic [68]. Opiul conţine şi acizi anorganici, ca acid sulfuric şi

acid fosforic, sub formă de săruri de Mg, Ca și NH_4, precum și legați cu alcaloizii [80].

Meconina (opianil) (vol. II, p. 1898) a fost găsită atît în opiu [81], cît și în capsule [78]. Recent a fost izolat din opiu un compus fenantrenic, cu structură similară cu a alcaloizilor de tip aporfinic, dar fără azot în moleculă, caracterizat ca 3,7-dimetoxi-5-hidroxifenantren [55].

Ceara de pe capsule, care se regăsește parțial și în opiu, este formată din esteri ai acizilor palmitic și cerotic cu alcool cerilic [59, 80]. Din opiu s-a mai separat un amestec de hidrocarburi (C_{27}—C_{35}) [82], (+)-n-nonacosan-10-ol, derivați triterpenici tetraciclici ca cicloartenol, ciclolaudenol și esteri ai acestora [82, 82], cicloartenonă, ciclolaudenonă, fitosteroli ca β-sitosterol și stigmasterol [82], rășini și compuși de tip cauciuc [80].

Semințele

Substanțe anorganice. Umiditatea semințelor necoapte variază între 10—15%, a celor coapte între 4—6%. Semințele coapte conțin în general 5,6—7,75% cenușă [84, 85], cantitatea fiind în funcție de proveniență; de exemplu, semințele din Iran se caracterizează printr-un conținut mare de cenușă (17,35% cu 3% Ca și 1,5% K) [86]. S-au identificat în cenușă Ca, Mg, Al, Si, Fe, Cu, Zr, Mo, Ni, Mn, Ti [85]; Ca variază în general între 1,03—1,45%, Fe între 8,5—11,1 mg%, iar P între 0,79—0,89% [84].

Compuși organici. Semințele sînt bogate în ulei gras, 45—55% după proveniență [2, 11, 85, 97]. Acizii grași care intră în componența gliceridelor variază de asemenea după proveniență; se consideră că în general raportul între acizii saturați și cei nesaturați este de 1 : 9, dar procentul de acizi saturați este considerabil mai mare în lipidele complexe. În uleiul gras predomină acidul linoleic (68,6—80,3% din totalul de acizi), urmează acizii oleic, palmitic, stearic și linolenic. S-au mai găsit cantități foarte mici (pînă la 0,3%) din acizii miristic, palmitoleic și arahic [87]. Luați în ansamblu, acizii grași din gliceride variază după proveniență, precum urmează. $C_{16:0}$ 8,16—10,61%, $C_{18:0}$ 1,54—11,42%, $C_{18:1}$ 12,58—18,40%, $C_{18:2}$ 62—74,33%, $C_{18:3}$ 0,2—4,28% [88—91].

Uleiul gras conține 0,33% steroli, din totalul cărora, 71,3% sînt sitosteroli (dintre care 31,5% sub formă de esteri), 18,9% campesterol (din care 40% esteri), 6,5% Δ_5-avenasterol (din care 25,3% esteri), 3,3% stigmasterol și urme de Δ_7-avenasterol [92]. Dintre lipidele zise polare s-au găsit în semințe acizi grași liberi și lipidele complexe: cerebrozide, ceramide, fosfatidiletanolamine, fosfatidilcoline, fosfatidilinozitoli, lizofosfatidiletanolamine, lizofosfatidilcoline, sfingozină, două dihidrosfingozine, două baze de tip fitosfingozină și alți compuși neidentificați [93].

Sînt prezente în semințe proteine și aminoacizi liberi. Cantitatea proteinelor variază după soi și proveniență în limite largi, conținutul ajungînd pînă la 20—24,4% [1, 84] (N-proteic 3,17—3,62% [85]); ele se caracterizează printr-un conținut ridicat în arginină, acid aspartic și lizină [94]. Se afirmă că semințele de proveniență iraniană au — în comparație cu alte proveniențe — un conținut mic de proteine totale, cu proporție mare de proteine solubile [86]. Ca aminoacizi liberi s-au găsit: cisteină, prolină, glutamină, asparagină, glicină, alanină, acid glutamic,

Scanned with OKEN Scanner

valină, metionină, tirozină şi leucină. Predomină alanina, acidul glutamic şi tirozina [95]. Se semnalează prezenţa unui aminoacid complex, acidul N-(3-indolilacetil)-asparagic [96].

Pînă nu demult s-a considerat că seminţele de mac nu conţin alcaloizi [97, 98]. Mai recent s-a putut însă pune în evidenţă cromatografic, prezenţa în urme a alcaloizilor narceină, narcotină, tebaină, morfină, laudanosină, papaverină, codeină [60, 99a, 100]. Tegumentul seminal, care reprezintă 62% din greutatea seminţei, nu conţine alcaloizi, ei fiind localizaţi în endosperm şi în embrion; alcaloizii predominanţi sînt narceina, narcotina şi tebaina [95, 99a]. Mai sînt prezente în seminţe, îndeosebi în cele germinate, enzime, ca aminopeptidaze [101], diastaze, lipaze, nucleaze, emulsină [80], arginază [102].

Glucidele variază, ca şi proteinele, în limite largi, de la un conţinut de 5,6 — 7,67% găsit de unii autori [85], pînă la 15% comunicat de alţi autori [1].

S-au mai găsit vitamine ca tiamină (0,74—1,36 mg%) [1, 84], riboflavină (0,75—1,203 mg%) [84, 103], acid nicotinic (0,80—1,28 μg% [84]. N-au fost detectate în seminţe carotenoide [104].

Herba

Substanţe anorganice. Herba conţine circa 5,78% p.u. cenuşă formată din 38% K_2O, 30,2% CaO, 1,33% Na_2O, 6,47% MgO, 2,2% Fe_2O_3, 5,1% SO_3, 3,2% P_2O_5, 11,4% SiO_2 şi 2,7% Cl [80].

Compuşi organici. Toate organele aeriene conţin alcaloizi în cantităţi care depind de stadiul de dezvoltare al plantei. În stadiul de capsule imature, primii 10 cm de peţiol de sub capsule au un conţinut în morfină apropiat de acela al capsulei; dacă capsulele conţin 0,31—0,38% morfină, primii 10 cm de peţiol conţin 0,20—0,32% (în funcţie de soi), tulpina 0,07—0,11%, iar frunzele 0,06—0,15% [2]. În ce priveşte spectrul alcaloizilor, el este acelaşi în toate organele. S-a făcut observaţia că atunci cînd apare un alcaloid într-un organ, el se găseşte într-o cantitate mai mare sau mai mică în toate celelalte organe. Tebaina este localizată mai ales în tulpină, iar morfina şi narcotina îndeosebi în capsule, dar ele se găsesc în toate părţile aeriene [10a]. Organele generative (filament, antere, polen, pistil, petale, stamine) conţin, de asemenea, alcaloizi [99a]. Staminele conţin cantităţi relativ mari de latex, cu toate că ţesuturile lor delicate sînt lipsite de laticifere [105]; s-au izolat din stamine, mai ales morfină, codeină, tebaină, papaverină, narcotină şi s-au mai pus în evidenţă cromatografic încă alţi trei alcaloizi fenolici şi nouă nefenolici, încă neidentificaţi [99a, 106]. Se pare că în organele verzi ale plantei se găsesc şi N-oxizi ai alcaloizilor de tip morfinan [107].

Herba conţine circa 20 aminoacizi liberi sau legaţi [65, 95] aceiaşi cu cei găsiţi şi în capsule (vezi acolo), în cantităţi care variază cu dezvoltarea plantei. Acizii α-aminobutiric şi pipecolinic s-au găsit numai liberi pe cînd hidroxiprolina, fenilalanina, tirozina şi histidina numai legate în proteine [65].

În tulpină s-au găsit (după extragerea alcaloizilor) acizii fumaric, (±)-lactic, benzoic, *p*-oxicinamic, *p*-oxibenzoic, 2-oxicinamic, vanilic, ftalic, hemipinic, *m*-hemipinic şi acidul nesaturat 11-metoxi-12,13-dioxioc-

tadeca-9,16-dien-1-carboxilic [108]. Cercetări mai vechi menționează că planta ar conține și acid chelidonic legat cu baze organice sau ca sare de Ca [111]. În tulpina plantei s-au mai identificat *p*-oxibenzaldehidă, *p*-oxistiren, vanilină și meconină [108].

În herba predomină glucidele solubile [113a]. S-au identificat glucoza, fructoza, zaharoza și uneori xiloza [72].

Conținutul în lipide variază de la un organ la altul. Cantitatea cea mai mare se găsește în frunze, urmate de tulpini și capsule [113a]. S-a izolat un sterol, denumit mai demult papaveristerol, care este probabil β-sitosterol [114].

În plantă, mai ales în stadiul de plantule, s-au pus în evidență o serie de enzime ca aminopeptidază [101, 115], fenolază [116], L-fenilalanin-L-aspartat- și L-ornitin-transaminaze [59], cît și enzime care transformă aminoacizii aromatici în amine și hidroxiderivați [72].

Frunzele conțin vitamina C, 121 mg% p.p. sau 600 mg% p.u. [117].

Din petalele unei varietăți de mac cu flori albe s-au extras două glicozide flavonoidice: 3-gentiobiozida quercetolului care predomină și 3-monoglucozida quercetolului; ele n-au putut fi găsite în florile altei varietăți cu petale albe spre vîrf dar pal-violete la bază; în acestea din urmă au fost identificați antociani [112].

Rădăcinile. Alcaloizii sînt prezenți și în rădăcini în cantitate de 0,08—0,12% [1]. Codeina se acumulează în rădăcini în cantitate mai mare decît în alte părți de plantă [10a, 118].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

În decursul ontogenezei se produc mari modificări atît în ce privește conținutul în alcaloizi al diverselor organe, cît și cu privire la componența alcaloizilor [119—123]. În țesutul meristematic din vîrful rădăcinii abia ieșită din cotiledon, alcaloizii sînt detectabili înainte de a se fi format canalele laticifere și latexul [95, 99a]. În plantele de două zile s-au găsit morfină, narcotină, codeină, tebaină, papaverină și urme de narceină, cu predominarea primilor doi alcaloizi, în ziua a 5-a s-au detectat și urme de reticulină, iar în ziua a 6-a apare narcotolina, în ziua a 9-a predomină tebaina, papaverina și narcotina [65, 124]. După două săptămîni concentrația cea mai mare de morfină se găsește în rădăcini. Totodată apar în rădăcini și criptopina, protopina și laudanina. Dacă la 6 săptămîni morfina și narcotolina sînt mai abundente în rădăcini decît în partea aeriană, la 9 săptămîni acești doi alcaloizi se găsesc în cantitate mai mare în frunze [65, 125].

Conținutul în alcaloizi totali în frunze, tulpini și rădăcini atinge un maxim în timpul înfloririi [135b]. În acest stadiu alcaloizii încep să se acumuleze în organele reproductive [136, 137]. În stamine acumularea coincide cu perioada de maximă polenizare [106].

În ce privește evoluția morfinei în partea aeriană a plantei în dezvoltare, se constată o sporire treptată în frunze și tulpină pînă la formarea fructelor, concomitent cu o scădere în rădăcini [1]. La început morfina este repartizată aproape egal în frunze, tulpini și pedunculi; la căde-

Scanned with OKEN Scanner

rea petalelor şi începutul formării fructelor, conţinutul pedunculului şi al tulpinii este mai mare decît al frunzelor, apoi morfina se acumulează rapid în capsule [125—127], în detrimentul celorlalte organe. Producţia maximă de opiu se obţine prin incizarea capsulelor la 8—10 zile de la căderea petalelor, în funcţie de soi [12, 134].

Urmărindu-se repartizarea morfinei în capsulele aceleiaşi plante s-a observat că descreşte de la prima capsulă spre capsulele ontogenetic mai tinere [17, 18]. Cu privire la conţinutul în morfină al capsulelor din momentul cînd încep să cadă petalele şi pînă la maturitatea lor s-a constatat că indiferent de proveniență, linie, condiţii pedoclimatice sau condiţii speciale ale anului de experimentare, acumularea maximă se produce atunci cînd capsulele ating mărimea lor normală, dar sînt încă verzi, adică în faza de semimaturitate; apoi conţinutul în morfină începe să scadă [1, 65, 97, 119, 127—133, 197, 204]. Paralel cu coacerea capsulelor scade şi producţia de opiu [134]. După alţi autori, conţinutul maxim în morfină al capsulelor s-ar atinge la deplina lor maturitate [99a, 120, 122, 125].

O atenţie specială s-a acordat repartizării morfinei în organele plantei mature; ea a fost urmărită în trei faze de dezvoltare, la începutul înfloririi, în timpul dezvoltării capsulelor şi la maturitatea acestora, după cum se arată în tabelul 2 [1].

Tabelul 2

Repartiţia morfinei pe organe, în trei faze de dezvoltare ale plantei

Organul de plantă	% din totalul de morfină al plantei Faza de dezvoltare a plantei		
	începutul înfloririi	capsule dezvoltate	capsule cu seminţe mature
Rădăcină	6	4	7
Tulpină	29	20	6
Frunze	38	25	11
Pedunculi (florali)	27	17	6
Capsule	—	33	70

Capsulele în plină dezvoltare conţin 33%, iar la maturitatea seminţelor 70% din morfina totală a plantei. Seminţele imature conţin 1%, dar la deplina maturitate sînt practic lipsite de alcaloizi [1, 126]. Capsulele reprezintă organul cel mai bogat în alcaloizi. La sfîrşitul ciclului evolutiv, ele conţin, în afară de 70% din morfina totală a plantei, şi circa 60% din cantitatea totală de codeină şi tebainã [133].

Alcaloizii secundari urmează în general aceeaşi curbă de variaţie ca şi morfina, dar în stadiul în care încep să se formeze fructele, conţinutul lor creşte brusc în rădăcini, apoi scade. În frunze ei rămîn la aproximativ aceeaşi concentraţie [125]. Codeina se acumulează întîi în rădăcini, iar în capsule cînd acestea încep să se matureze. Tebaina este foarte variabil repartizată în diferitele organe şi în diferitele stadii de dezvoltare ale plantei; la început se acumulează mai cu seamă în tulpină [10a, 118], la sfîrşit în capsule [133]. Narcotolina care apare în primele stadii

în rădăcini, se acumulează după înflorire în capsule, împreună cu narcotina [10a, 118]. Codeina, tebaina, narcotina și papaverina ating cantitatea maximă în capsule înainte de morfină și narcotolină [97, 138, 204].

S-au observat și oscilații diurne ale conținutului de alcaloizi [139, 140], care diferă cu stadiul de dezvoltare al plantei [10a]. S-a constatat că morfina se formează în rădăcini mai ales noaptea [138]; opiul obținut prin incizii practicate înainte de masă sau seara, nu prezintă diferențe în conținutul de morfină [134].

În timpul dezvoltării plantulelor variază și aminoacizii. Proporția celor 20 de aminoacizi din plantă, liberi și combinați, a fost urmărită în diverse stadii de dezvoltare în semințe, plantule, rădăcini, tulpini, frunze, flori, capsule și în latex [65]. Conținutul în aminoacizi crește paralel cu cel al alcaloizilor; deja în a 3-a zi de la încolțire, rădăcina conține o cantitate mare de aminoacizi [95]. În plantele de 9 săptămîni, hidroxiprolina se găsește abundentă în toate părțile plantei, mai tîrziu apare numai sporadic. Conținutul în acid γ-aminobutiric este foarte mic în primele 6 săptămîni, după care crește rapid apoi scade după săptămîna a 11-a, pentru a crește din nou în organele reproductive [65]. Aminoacizii din semințe și placentă descresc în timpul dezvoltării fructelor, dar cresc din nou odată cu maturarea acestora; pericarpul fructelor, placenta și chiar frunzele, acumulează mai mult acid γ-aminobutiric și mai puțin acid glutamic, în timp ce în semințe situația este inversă; pericarpul fructelor și placenta conțin mai multă β-alanină, iar semințele și frunzele mai multă α-alanină [141]. Semințele acumulează peste 28% din proteine, a căror cantitate scade în timpul formării intense a uleiului gras [141].

Lipidele din plantă prezintă și ele variație ontogenetică; cu coacerea capsulelor crește conținutul în ulei gras [134]. Totodată au loc modificări în cantitatea și compoziția acizilor grași din uleiul semințelor [142]. Lipidele din plantă prezintă și o variație diurnă, ele sporesc, în orele de dimineață și scad în orele de după masă [113a].

Creșterea conținutului de morfină din frunze în timpul ontogenezei este însoțită de diminuarea glucidelor. În capsulele tinere sporesc glucoza și fructoza, dar în perioada de coacere a capsulelor cantitatea celor două glucide scade și apar și cantități mici de zaharoză și xiloză [72]. Glucidele reducătoare ating în frunze conținutul maxim în timpul creșterii tulpinii. Glucidele se acumulează mai intens ziua, îndeosebi în orele de dimineață [113a].

Conținutul de vitamină C din frunze, tulpini, flori și semințe, este relativ mare în decursul dezvoltării plantei, crește în timpul formării bobocilor florali, dar scade considerabil în timpul coacerii fructelor [135a].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Deși conținutul plantei în alcaloizi constituie o caracteristică genetică, este totuși influențat semnificativ de factorii climatici și de condițiile ecologice. Soiuri de mac din Asia Mică, cu un conținut foarte mare

de morfină, cultivate în condiţiile climatice ale Olandei, au dat o producţie de morfină mult scăzută [64]; cele cultivate în sudul U.R.S.S. au un conţinut în morfină mai ridicat decît în nordul ţării [143]. După unii autori, condiţiile de microclimat au o influenţă mai mare asupra conţinutului în morfină decît condiţiile macroclimatice ale diferitelor regiuni [144], ceea ce ar explica faptul că în Norvegia s-a putut obţine opiu cu un conţinut de 23,2—27,5% morfină [145].

Condiţiile climatice cele mai favorabile pentru o producţie mare de opiu şi un conţinut ridicat de morfină sînt cele de climă caldă şi nu prea umedă [1, 125, 126, 146]. Clima uscată, cu zile însorite, în special în perioada de creştere şi înflorire a plantei, favorizează acumularea de morfină [2, 11, 147, 148]. Temperatura are o mare influenţă, mai ales în timpul înfloririi şi al coacerii capsulelor [149], între temperatura ambiantă şi conţinutul în morfină existînd o corelaţie pozitivă [14]. Temperatura ridicată şi precipitaţiile reduse favorizează şi acumularea papaverinei, pe cînd precipitaţii abundente şi temperatură scăzută pot duce la totala ei dispariţie. Clima mai rece favorizează în schimb acumularea codeinei în detrimentul morfinei [143].

Precipitaţiile sînt defavorabile în perioada de coacere a capsulelor [2, 11, 119, 150], între conţinutul capsulelor în morfină şi cantitatea de precipitaţii existînd o corelaţie negativă [14]. La noi în ţară s-a observat că morfina din capsule tinde să crească de la zona forestieră umedă spre silvostepa şi stepa uscată [127]. Conţinutul constant mai mic în morfină al soiurilor cultivate la Măgurele lîngă Braşov, faţă de aceleaşi soiuri cultivate la Cluj-Napoca şi la Suceava, se datoreşte desigur umidităţii atmosferice, nebulozităţii mai mari şi precipitaţiilor mai abundente din luna iulie [11]. După unii autori, morfina poate fi „spălată“ din capsulele coapte de către rouă sau ploaie [12], observaţie neconfirmată de alţi autori [149].

Altitudinea cu temperatură scăzută şi precipitaţiile mai abundente, influenţează, în general negativ conţinutul capsulelor în morfină [150]. Totuşi, unii autori, urmărind acest conţinut la 70 m şi la 600 m altitudine, au găsit că el creşte cu altitudinea (0,150 respectiv 0,195% morfină) [22].

Cu privire la influenţa luminii s-a observat că plantele umbrite în timpul dezvoltării prezintă modificări în înălţime, număr de frunze, flori, fructe şi producţia de seminţe; formarea morfinei a fost de asemenea influenţată, deşi conţinutul în N al plantei a fost puţin modificat. Plantele umbrite produc şi mai puţine lipide [151]. În condiţii de fotoperioade lungi şi de intensitate luminoasă mărită, biosinteza alcaloizilor creşte, sporind totodată proporţia celor superior metilaţi [195].

Condiţiile ecologice, ca şi cele meteorologice, afectează şi compoziţia chimică a seminţelor [85]; cele ale plantelor cultivate în regiuni mai nordice sînt mai bogate în ulei gras [152].

Măsurile agrotehnice influenţează nu numai producţia de masă verde, capsule şi seminţe, ci şi conţinutul în alcaloizi. Vernalizarea seminţelor înainte de semănare, prin păstrare în apă la 20°, urmată de răcirea la 6° şi la 2°, a dus la o creştere a producţiei de opiu şi a conţinutului acestuia în morfină [153]. Semănatul timpuriu influenţează pozitiv conţinutul în morfină în comparaţie cu semănatul mai tîrziu (0,76 res-

Scanned with OKEN Scanner

pectiv 0,71% morfină în capsule) [17, 150], precum și acumularea uleiului gras în semințe [134]. După unii autori, distanța de semănat n-ar influența conținutul în morfină al capsulelor [150], alții au constatat însă că însămînțarea mai deasă, în comparație cu aceea mai rară, duce la un spor de 12—16% [2, 154].

Cantitatea alcaloizilor din capsule și opiu este influențată de numărul de incizii practicate. Prima incizie determină a sporire a alcaloizilor în capsulă, care atinge un maxim după a 2—3-a incizie [144, 155]; totodată raportul între morfină și codeină se modifică în favoarea codeinei [197]. În urma efectuării a 8 incizii succesive s-a constatat că conținutul opiului în morfină, codeină și papaverină urma o curbă cu maximul la inciziile 3—5 în cazul primilor doi alcaloizi și la a 5-a în cazul ultimului, în timp ce narcotina și tebaina sporesc treptat de 4—5 ori pînă la ultima incizie [155]. S-a mai observat că semințele capsulelor incizate sînt ceva mai sărace în ulei gras (45,24%), în comparație cu cele neincizate (47,01%) [120].

Macul are nevoie de soluri profunde, bogate în materii hrănitoare, în special în humus [11]. Solurile lutoargiloase, cu mult Ca favorizează conținutul de alcaloizi totali și morfină, pe cînd cele mai sărace în Ca sînt adecvate pentru producția de sămînță și ulei gras [99b].

În ultimii 50 de ani s-au efectuat numeroase cercetări privind efectul îngrășămintelor asupra plantei și asupra conținutului în principii active, uneori cu rezultate contradictorii [10b, 11]. Gunoiul de grajd dublează producția de opiu, fără să influențeze conținutul în morfină [11]. Îngrășămintele minerale acționează pozitiv asupra producției de capsule și de opiu, precum și asupra conținutului în morfină, atît prin cantitatea cît și prin natura lor [2, 11], contrar unor afirmații mai vechi [156].

Azotul joacă un rol important în acumularea alcaloizilor, biosinteza lor fiind dependentă de acest element [2, 149, 200]. Cantitatea de azot adăugată s-a dovedit de mare importanță. Cu doze crescînde de NH_4NO_3, aplicate în vase de vegetație, s-au putut obține deosebiri mari în conținutul de alcaloizi [157]. În experiențe conduse timp de 4 ani, tot în vase de vegetație, s-a constatat că doze mici de N (0,3 g/vas) nu au mărit conținutul de alcaloizi în herba, dar au favorizat acumularea lor în capsule; ca urmare a măririi dozei de N (0,9 g/vas), cantitatea de N și alcaloizi din plante a crescut remarcabil: morfina cu 100—200%, iar codeina cu 400—800%, în special în capsule [130]. După unii autori, N administrat sub formă de azotați ar fi cel mai eficient [130, 158], după alți autori, $(NH_4)_2SO_4$ sau NH_4NO_3 ar da rezultate mai bune decît $Ca(NO_3)_2$ [113b].

Fosforul aplicat singur a rămas fără efect [200]. Ca urmare a administrării de K_2SO_4 s-a consemnat o stimulare o biosintezei morfinei [157], dar sărurile de K aplicate singure au dat și rezultate negative [2, 200]. Asocierea N cu P are un efect favorabil (159], înregistrîndu-se creșteri în conținutul de alcaloizi de 5—9% [135b]; asocierea de N cu K ar fi mai eficientă decît NP, pe cînd PK fără N ar fi ineficient [130].

Producția cea mai mare de capsule și de opiu, ca și conținutul cel mai mare de alcaloizi s-au obținut cu îngrășăminte minerale complete NPK [134, 156, 159, 160, 161]; producția de capsule a sporit cu 30% și deși concentrația morfinei în capsule a crescut puțin (0,16%—2%), pro-

Scanned with OKEN Scanner

ducția de morfină la ha a crescut cu 41—46% [11, 159]. Unii autori au comunicat creșteri remarcabile și în conținutul alcaloizilor secundari, în special în papaverină [130]. Un rol important în efectul îngrășămintelor minerale îl joacă doza, precum și momentul în care sînt administrate [134]. Conținutul în morfină al capsulelor este influențat pozitiv numai cu doze limitate de NPK [2]. În experiențe hidroponice s-a putut demonstra că doze potrivite de NPK permit obținerea de sporuri mari de alcaloizi în capsule; papaverina sporește de 9 ori, morfina de 4—5 ori, codeina de 3—5 ori și narcotina de 1,4 ori, față de martorul neîngrășat [130]. Raportul cel mai indicat între NPK este 2:2:2 sau 2:2:1, unul mai mare de P față de N [2] sau de N față de P [161] sau o supradozare în K și P [2], avînd efect negativ asupra producției de capsule și a conținutului lor în morfină.

Suplimentarea cu Ca și Mg a îngrășămintelor administrate în vase de vegetație a avut un efect favorabil, sporind producția de capsule și frunze, precum și conținutul în morfină, mai ales în condiții de umiditate redusă a mediului nutritiv (30%) [130, 196]. Combinația MgK este nefavorabilă conținutului în morfină [2].

Adaosul de B a dat rezultate contradictorii. După unii autori, concentrația de morfină din plantă nu este influențată de B în soluția nutritivă [162], după alți autori, 3—6 mg. B/vas a dus la o creștere semnificativă a producției de capsule și la un conținut mărit de morfină, dar un adaos mai mare de B (15 mg/vas), a determinat o scădere semnificativă a morfinei [130]. În experiențe de cîmp, unii autori au găsit că adaosul de B sub formă de borax, 15 kg/ha, la o fertilizare completă nu afectează conținutul de morfină al capsulelor [150], dar alți autori afirmă că 3 kg/ha sporesc semnificativ acest conținut precum și producția de capsule. Aplicarea de borați pe frunze în faza de rozetă a dus de asemenea la o creștere a producției de capsule și a conținutului lor în morfină [163, 196]. Și alte microelemente, ca Cu, Fe, Mn, Mo și Zn, măresc producția de opiu și morfină [199].

Producția de sămînță și conținutul în ulei gras sînt pozitiv influențate de fertilizarea cu NP [113b] și cu PK [156]. N este eficient dacă se adaugă sub formă de $Ca(NO_3)_2$, $(NH_4)_2SO_4$ sau NH_4NO_3 [113b]. Cele mai mari sporuri în producția de semințe și conținut de ulei gras (pînă la 30%) se obțin cu îngrășăminte complete NPK [11, 134, 159]. Borul administrat în cantitate de 3—6 mg/vas în culturi hidroponice, a dus la creșterea producției de semințe și la o ușoară sporire a conținutului de ulei gras, dar doza de 15 mg/vas a avut un efect categoric negativ [130]; în experiențe de cîmp, adaosul de B sub formă de borax la o fertilizare completă NPK a mărit producția de semințe. Fertilizare cu K_2SO_4 înainte de însămînțare a favorizat acumularea de ulei gras în semințe [150].

Cultivarea speciei pe terenuri defrișate și poluate cu compuși azotați (din vecinătatea unei fabrici de îngrășăminte minerale), chiar dacă se adaugă solului PK, a dus la diminuarea producției de capsule și semințe, precum și a calității lor [164].

N și P din îngrășăminte se acumulează mai ales în semințe, iar K și Ca în tulpini [2].

Macul este foarte sensibil la majoritatea ierbicidelor [165—167]. Planta s-a dovedit mai rezistentă față de Simazin cu care s-au obținut

Scanned with OKEN Scanner

rezultate favorabile dacă s-a administrat 1 kg/ha, dar cantități mai mari au determinat o scădere a producției de capsule, fără să influențeze conținutul în morfină [165]. Ierbicidele pe bază de Aminotriazol, Azulam și Clorotoluron dau rezultate mulțumitoare dacă sînt administrate înainte de semănat [166, 167].

Clorcolinclorid (CCC) și dimetilsulfoxid (DMSO) nu dăunează plantelor, dimpotrivă le conferă o rezistență sporită la condiții nefavorabile de climă, nu influențează conținutul în alcaloizi dar modifică raportul între aceștia; CCC mărește, iar DMSO scade proporția de codeină și tebaină [168].

Prin injectarea directă în gineceul plantelor, imediat după înflorire, a unor compuși biologic activi ca benziladenină, kinetină, acid indolil-3-acetic, giberelină, benzimidazol, clorcolinclorid, fluoren-9-carboximetilester și 6-metiluracil, s-au constatat modificări în forma capsulelor și în unele cazuri o scădere a conținutului lor în alcaloizi; din semințele plantelor tratate s-au dezvoltat indivizi care au prezentat de asemenea modificări morfologice și biochimice [169].

Bolile și dăunătorii speciei, pe lîngă micșorarea producției sau distrugerea culturilor, influențează și biochimismul plantelor; astfel, în frunzele atacate de păduchii de frunze nu s-a mai găsit morfină [126]. Infestarea cu *Helminthosporium papaveris* Saw. și cu *Centorrhynchus macula-alba* Harst. duce la scăderea conținutului de morfină [150], iar cu *Peronospora arborescens* Berk., la scăderea producției de opiu cu 50—60% [134, 160]. Infestarea cu *Alternaria alternata* mărește conținutul capsulelor în codeină și tebaină [113c]. Insecticidele Imidan, Pirimor și Metation măresc producția de morfină pe capsulă dar prezintă persistență decelabilă [201]. Fungicidele tetrametiltiurandisulfid, etilenbisdicarbamat de Zn și oxiclorura de Cu în diverse combinații măresc proporția acidului oleic în detrimentul acidului linoleic din uleiul gras, fără a afecta conținutul acestuia din urmă în semințe [203].

Ameliorarea. Găsindu-se în cultură încă din antichitate, ameliorarea macului a preocupat, încă de mult, pe cultivatori, dar studii sistematice în această direcție sînt relativ recente. La început s-a urmărit obținerea de populații cu producție mare de opiu sau de semințe pentru uleiul gros. De cînd se practică extragerea directă a alcaloizilor din capsule, se merge spre obținerea de populații cu folosire mixtă, atît pentru sămînță cît și pentru morfină.

Metoda cea mai frecvent utilizată pentru ameliorare este metoda selecției. Studii genetice asupra a 200 de varietăți pentru ulei și pentru opiu au demonstrat că conținutul în morfină al plantei este un factor ereditar care permite o selecție eficientă [170]. Plecîndu-se de la o populație în care indivizii cu un conținut sub 0,30% p.u. morfină în capsule reprezentau 22,8%, prin alegere individuală repetată timp de 7 ani s-a ajuns la o populație cu numai 1% asemenea indivizi, conținutul mediu în morfină crescînd de la 0,337 la 0,604% [171]. Prin numeroase lucrări de selecție întreprinse în unele țări europene ca R. D. Germană [10a, 172], Ungaria [99b, 154, 173, 174], U.R.S.S. [175], România [1, 11, 16, 126, 176, 177, 202], Franța [156], Cehoslovacia [150], s-au creat populații și soiuri cu conținut mare de morfină și cu producție bună de semințe, pentru ulei. Prin selecție individuală s-au găsit chiar taxoni chimici în

care alcaloidul major este tebaină. S-a putut crea o linie de *P. somniferum* cu 90% indivizi cu conţinut mai mare în tebaină decît în morfină; latexul proaspăt al acestor taxoni este de culoare roşietică [186].

Pentru a facilita ameliorarea prin selecţie au fost căutate corelaţii între conţinutul în principii active şi anumite caractere morfologice. Multă vreme s-a considerat că var. *album* cu seminţe de culoare deschisă, este mai bogat în morfină decît var. *nigrum* cu seminţe de culoare închisă [10b, 16, 17]. Pe de altă parte s-a considerat că seminţele de culoare deschisă ar fi mai bogate în ulei gras decît cele de culoare închisă [178]. În cercetări sistematice din ultima vreme nu s-a putut însă stabili vreo corelaţie între conţinutul în morfină şi culoarea seminţelor [99b, 134, 144, 150, 170, 179]. O altă corelaţie considerată de unii autori ca valabilă, cea dintre conţinutul de morfină al capsulelor şi forma lor [17], nu a putut fi confirmată de alţii [16, 170], după cum nu s-a găsit corelaţie nici între conţinutul de morfină şi înălţimea plantelor, forma şi mărimea frunzelor sau data înfloritului [16]. Conţinutul în morfină al capsulelor sau al opiului este deci în primul rînd o caracteristică internă, ereditară [16, 150, 154]. Producţia de opiu sau morfină poate fi totuşi corelată pozitiv cu numărul de capsule, mărimea, respectiv greutatea lor, grosimea peretelui capsulei şi numărul de raze stigmatice (care indică o cantitate mai mare de laticifere), criterii care pot servi în selecţie [180, 181]. Se mai afirmă că ar exista o corelaţie între producţia de opiu şi morfină şi cea de seminţe şi ulei gras [2, 150, 181].

După selecţia simplă şi crearea de linii cît mai pure, respectiv de soiuri, se poate aplica cu succes hibridarea intraspecifică, cea între biotipuri dînd rezultate bune [1, 146, 182, 183]. Caracteristica părinţilor şi compoziţia lor chimică tipică se cumulează în hibrid. În general, în generaţia F_1 apare şi fenomenul de heterosis, cu creşterea conţinutului în morfină şi alcaloizi secundari [99b, 184], precum şi sporirea producţiei de seminţe şi ulei gras [178].

Autopolenizarea repetată n-a dat rezultate satisfăcătoare: deşi s-au obţinut şi indivizi cu conţinut mai mare de alcaloizi, majoritatea au avut capsulele practic lipsite de morfină [185]; producţia de sămînţă a fost de asemenea redusă [17].

S-au efectuat hibridări interspecifice cu alte specii de *Papaver*. Prin hibridare cu *P. orientale* L. s-au obţinut indivizi cu conţinut foarte mare în opiu şi în morfină şi caractere morfologice variate [186]. Prin selectare timp de 5 ani a indivizilor asemănători cu *P. somniferum* s-a ajuns la o populaţie cu un conţinut de morfină în capsule de 0,6—0,8% p.u. [187, 188]. Hibrizii creaţi prin încrucişare cu *P. bracteatum* Lindl., specie perenă bogată în tebaină şi lipsită de morfină, conţin alcaloizii ambilor părinţi: 1,48% morfină în capsule, 1,17% în rădăcini, faţă de 0,66 respectiv 0,04% cît conţinea *P. somniferum* folosit la hibridare, şi foarte puţină tebaină [172]. Cu *P. atlanticum* Ball. şi cu *P. pilosum* Sibth. şi Smith s-au obţinut hibrizi lipsiţi de principalii alcaloizi din *P. somniferum* [189].

Pentru obţinerea de populaţii cu conţinut mare de morfină s-a recurs la poliploidie; rezultatele au fost contradictorii [172, 190—192]. După unii autori, producţia şi conţinutul în morfină pe unitate de suprafaţă ar fi de două ori mai mare la poliploizi decît la diploizi; în special

Scanned with OKEN Scanner

bogați în morfină ar fi triploizii [193]. În același scop s-au creat mutanți, utilizîndu-se atît raze ionizante (^{60}Co) [191], cît și substanțe mutagene ca N-nitrozoetiluree sau etilenimină [194].

Bibliografie

1. E. KOPP, *Pharmazie*, **12**, 614 (1957); **15**, 40 (1960).
2. H. SCHRÖDER, *Wiss. Z. Karl-Marx Univ. Leipzig, Math. Nat. R.* **12**, 386 (1963); *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin., Kl. Chem. Geol. Biol.*, *4*, 261 (1963); *Herba Hung.*, **2**, 2, 133 (1963); *Pharmazie*, **21**, 635 (1966).
3. L. DECZEI și B. ZSADON, *Acta Pharm. Hung.*, **35**, 231 (1965).
4. Y. MUSONS și J. GINESTA, *Medicam. Ed. Farm.*, **8**, 216 (1956).
5. J. C. BARTLET și C. G. FARMILO, *Nature*, **174**, 407 (1954); *Can. J. Technol.*, **33**, 134 (1955).
6. J. W. FAIRBAIRN și G. WASSEL, *Phytochemistry*, **3**, 253 (1964).
7. J. W. FAIRBAIRN și S. EL-MARSY, *Phytochemistry*, **6**, 499 (1967).
8. J. W. FAIRBAIRN și M. DJOTÉ, *Phytochemistry*, **9**, 739, 1014 (1970).
9. J. W. FAIRBAIRN et al., *Phytochemistry*, **13**, 1133 (1974); *J. Pharm. Pharmacol.*, **25**, (Suppl.) 113 P (1973).
10. S. PFEIFER, *Pharmazie*, a. **15**, 271 (1960); b. **13**, 100 (1958); **17**, 467, 536 (1962); c. **17**, 298 (1962); **20**, 240 (1965); **21**, 492 (1966); **26**, 328 (1971).
11. E. COICIU și G. RÁCZ, *„Plante medicinale și aromatice"*, Edit. Academiei, București, 1962, p. 444.
12. G. ANDERSSON și B. LÖÖF, *Pharmazie*, **21**, 240 (1966).
13. J. STEFANOV et al., *Trudy Nauchno-Issled. Him. Farm. Inst. Bolg.*, 8, 157 (1972).
14. V. M. MALININA și R. M. IVANOVA, *Dokl. Vss. Akad Solhoz. Nauk*, 2, 19 (1974).
15. H. E. ANNETT, *Mem. Dept. Agr. India Chem. Sper.*, **6**, 60 (1921); *Biochem. J.*, **16**, 765 (1922).
16. AL. BUIA și E. POP, *Farmacia*, **1**, 2, 19 (1953).
17. E. KOPP și C. KOVACS, *Farmacia*, **1**, 2, 16 (1953).
18. F. SILVA, *Com. Acad. RPR*, **13**, 639 (1963).
19. J. K. WOLD, *Phytochemistry*, **17**, 832 (1978).
20. L. KÜHN și S. PFEIFFER, *Pharmazie*, **18**, 819 (1963).
21. F. W. SERTÜRNER, *J. Pharm.*, **13**, 234 (1805); **14**, 47 (1806); **20**, 99 (1811).
22. P. ROVESTI, *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **36**, 105, 211 (1954).
23. J. HODKOVA et al., *Lloydia*, **35**, 61 (1972).
24. M. ROBIQUET, *J. Pharm.*, **19**, 89 (1832); *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 275 (1817).
25. S. BINIECKI și C. RYLSKI, *Ann. Pharm. Franc.*, **14**, 208 (1956).
26. R. BOGNAR et al., *Pharmazie*, **22**, 452, 525 (1967); *Herba Hung.*, **8**, 1—2, 195 (1969).
27. P. J. PELLETIER și THIBOUMERY, *Liebigs Ann. Chem.*, **16**, 27, 38 (1835); *J. Pharm.*, **21**, 569 (1835).
28. P. J. PELLETIER, *J. Pharm.*, **19**, 150, 597 (1832); *Ann. Chim.*, **50**, 252 (1832).
29. O. HESSE, *Liebigs Ann. Chem.*, **141**, 87 (1867); **153**, 47, 53 (1870); (Suppl.), 261 (1872); **222**, 234 (1884); **234**, 253 (1886); **282**, 208 (1894); *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **3**, 637 (1870); **4**, 693 (1871).
30. S. KH. MUȘINSKAYA et al., *Khim. Prir. Soedin*, **7**, 655 (1971).
31. T. SMITH și H. SMITH, *Pharm. J. and Trans.*, **23**, 793 (1893).
32. L. F. SMALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3371 (1953).
33. D.H.R. BARTON et al., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2423; *Chem. Ber.*, **100**, 2457 (1967).
34. B. PROKSA et al., *Pharmazie*, **34**, 194 (1979).
35. A.R. BATTERSBY et al., *J. Chem. Soc.*, **1967**, 1785.
36. G. MERCK, *Liebigs Ann. Chem.*, **66**, 125 (1848); **73**, 50 (1850).
37. G. SZABO et al. *Pharmazie*, 23, 719 (1968).
38. E. SPAETH și R. SEKA, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **58**, 1272 (1925).
39. B. DOBSON și H. W. PERKIN jr., *J. Chem. Soc.*, **99**, 135 (1911).
40. I. A. BESSONOVA tt al., *Khim. Soedin*, **6**, 711 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

PIMPINELLA ANISUM L.

Specia *Pimpinella anisum* L. *(Anisum vulgare* Gärtn.) *(Umbelliferae = Apiaceae),* cunoscută la noi sub numele de anason, este o plantă anuală, care crește spontan în Orientul Apropiat. Este una din speciile cunoscute, utilizate și cultivate din cele mai vechi timpuri. Astăzi se găsește în cultură în diferite regiuni cu climă mai caldă, îndeosebi în regiunea mediteraneană, Spania, Italia, Egipt și țările din SE Europei, sudul U.R.S.S.

Se folosesc fructele, *Fructus Anisi,* cu acțiune stomahică, carminativă, antispasmodică, galactagogă. Constituie și un condiment apreciat, ce servește și la prepararea unor lichioruri. Prin antrenare cu vapori de apă, se obține un ulei eteric întrebuințat ca aromatizant și ușor expectorant în preparate farmaceutice; el găsește utilizare și în industria alimentară și cosmetică. Prin componentul său principal uleiul eteric este similar cu cel care se obține din fructe de *Illicium verum* Hook. și din fructe de *Foeniculum vulgare* Mill. Turtele care rămîn după extragerea uleiului eteric au valoare nutritivă și pot servi ca hrană pentru animale.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Fructele

Substanțe anorganice. Fructele coapte conțin 11—13% apă și 6—10,5% cenușă [1, 2]. Asupra cenușei s-au făcut determinări de β-radioactivitate cauzată mai ales de izotopul ^{40}K [3].

Compuși organici. Conținutul în ulei eteric al drogului diferă după proveniența lor, între 1,5 și 6%; astfel, din fructe de la plante cultivate în Italia, Spania s-a obținut 3—3,5%, în U.R.S.S. 2,2—3,2% [2], în Bulgaria 2,9—6% [32c], în Siria 5—6% [2, 4], în Egipt 3,5% [4], în Canada 1,05—1,1% [40]; fructele din țara noastră conțin 2,12—3,65% ulei eteric [5, 6].

Principalul component al uleiului eteric este *trans*-anetolul, izolat încă din secolul trecut [7], care se găsește în cantitate de 80—90% [1, 2, 8] și chiar mai mult, pînă la 95% [16, 19, 20]. Conținutul în anetol, raportat la fructe, este de 2,0—2,3% [10].

Conținutul mare în anetol face ca prin răcire sub 19°C uleiul eteric să se prindă într-o masă cristalină, punctul de solidificare constituind un indiciu pentru procentul de anetol. În acest sens s-au elaborat tabele cu valorile procentuale în anetol, corelate cu punctele de solidificare corespunzătoare [2, 9]. Un ulei eteric de calitate bună trebuie să se solidifice între 15 și 19°C. Cu timpul, în prezența oxigenului din aer, se formează

Scanned with OKEN Scanner

produşi de oxidare ai anetolului, cum sînt aldehida anisică, acidul anisic şi produşi de polimerizare, ca di-*p*-metoxistilben (dianetol), care fac ca punctul de solidificare al uleiului eteric să scadă [2].

Deşi se cunosc varietăţi cu fructe mici şi cu fructe mari, nu s-au găsit corelaţii între compoziţia chimică a uleiului eteric şi mărimea fructelor, ca de exemplu în cazul feniculului. În general se consideră că uleiul eteric are o compoziţie chimică relativ simplă [16]; el mai conţine estragol, aldehidă anisică [2, 8, 16, 20] şi cantităţi mici de *cis*-anetol [40], alcool anisic, acid anisic, vanilină [2], *p*-metoxiacetofenonă [2, 17], hidrochinonă, hidrochinonmonometileter, *p*-crezol, creozol, eugenol [2, 12], safrol [19], miristicină [21], precum şi o substanţă nouă, 2-metilbutiratul 4-metoxi-2-(*trans*-1-propenil)-fenolului [11].

Uleiul eteric este neobişnuit de sărac în monoterpene [16]; s-au identificat: α-pinen, mircen [13, 20], α-felandren, linalool, camfor, carvonă, fenchonă [13], dihidrocarvilacetat [40], limonen [19, 20], *p*-cimen, terpinolen, camfen, Δ^3-caren [20], α-terpineol [18, 20] şi terpinen-4-ol [20]. Dintre sesquiterpene sînt menţionate: β-farnesen, γ-himachalen, arcurcumen [14], cadalină [12], β-cariofilen [40], farnesol [18] şi azulene [2, 15]. Uleiul eteric mai conţine acizi volatili, ca acizii propionic, butiric şi miristic [2, 12].

Din fructe s-au izolat patru compuşi presupuşi a fi guaianolide, dintre care una cu caracter proazulenic [15] şi prin extragere cu hexan, squalen şi pristan (2,6,10,14-tetrametilpentadecan) [22, 23].

Fructele conţin ulei gras, 8—11% în fructe proaspete [1] şi 16—23% în cele uscate [1, 2, 24, 32c]. Acizii graşi aparţin seriei C_{16}, C_{18}, C_{20}, C_{22}, C_{24}, C_{26}, C_{30} şi $>C_{30}$, principalul fiind acidul petroselinic [25]. Din nesaponificabil sau prin extragere cu solvenţi liposolubili s-au izolat steroli, mai ales stigmasterol care se găseşte liber sau sub formă de palmitat şi stearat [15, 25], β, γ, şi δ-tocoferol şi tocotrienol [26], β-amirină [15], precum şi o serie de cumarine ca umbeliferonă, scopoletină, umbeliprenină şi bergapten [25].

Compuşii azotaţi, care contribuie la valoarea nutritivă a fructelor, se găsesc în cantitate de 16—20% [1, 2]; a fost izolată o proteină solubilă în apă, cu greutate moleculară de 30 000, cu punct izoelectric la pH 4,2, compusă din 16 aminoacizi şi un rest de acid cafeic [27].

Fructele mai conţin 3—5,5% glucide simple [1, 28], manitol [29], 5,6—7,3% pentozani, 1—2,7% pectine, 5% amidon, 18—20% celuloză brută [1, 28], 3% furfurol [1, 28], acid cafeic şi acid clorogenic [30], precum şi luteolină şi glicozide ale luteolinei [39].

Rădăcina. Specia are toate organele vegetative, în special rădăcina, destul de firave. Aceasta din urmă conţine numai cantităţi mici de ulei eteric, 0,015 ml% [16]. Există o relaţie directă între conţinutul în anetol al uleiului eteric din fructe şi cel al uleiului eteric din rădăcină; în cel din urmă cantitatea de anetol variază între 11—38% în funcţie de proveniență şi de perioada de vegetaţie. Componentul major este un derivat terpenic, probabil o sesquiterpenă, de structură încă necunoscută, care se găseşte în proporţie inversă cu anetolul (45,6, respectiv 67,2%). Uleiul eteric mai conţine 10—20% aldehidă anisică, a cărei cantitate creşte în timpul perioadei de vegetaţie proporţional cu anetolul [16].

S-au mai găsit în rădăcină manitol şi miricanol [29].

Scanned with OKEN Scanner

Herba. Partea aeriană a plantei este de asemenea săracă în ulei eteric; frunzele de 6 săptămîni conţin numai 0,025% [16], iar planta matură 0,20—0,40% [29, 32c]. Planta cultivată în Canada conţine chiar 1,2—1,35% ulei eteric [40].

Componenţii majori ai uleiului eteric sînt, ca şi în cel din rădăcină, anetolul şi componenta necunoscută, probabil de natură sesquiterpenică. Cantitatea lor diferă după organe. În uleiul eteric din tulpină predomină anetolul (84,7—88,7%). În cel din frunze conţinutul diferă după inserţia lor; în cele cu marginea întreagă, dinspre bază, anetolul reprezintă 64—72%, iar în cele sectate dinspre vîrf, circa 90%. Uleiul eteric din inflorescenţe este bogat în anetol (86—87%); chiar şi cel din peţiolul florilor conţine 86,9% [16]. În planta întreagă conţinutul în anetol al uleiului eteric este de circa 57% [40].

În uleiul eteric din herba s-a identificat 2-metilbutiratul 4-metoxi-2-(*trans*-1-propenil)-fenolului, izolat de curînd din uleiul eteric al fructelor [31].

În tulpină s-au mai găsit 0,16% ulei gras şi manitol [29].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

În decursul perioadei de vegetaţie, conţinutul în ulei eteric creşte în diferite organe, maximul atingîndu-se în planta întreagă şi în fructe în momentul în care fructele umbelei centrale sînt mature dar încă verzi. Fructele au atunci greutatea cea mai mare şi conţin 92—94% din totalitatea uleiului eteric ce se găseşte în plantă; după această fază conţinutul în ulei eteric începe să scadă [32a].

Anetolul creşte de asemenea odată cu dezvoltarea plantei şi acumularea uleiului eteric. Astfel, în frunzele de la bază, dacă după 4 săptămîni de la încolţire uleiul eteric conţine numai 6,4% anetol, după 8 săptămîni el reprezintă 29,8%. Componenta sesquiterpenică necunoscută, scade în schimb, de la 73 la 68%; dacă în inflorescenţele cu boboci, anetolul reprezenta 79,7% şi componenta necunoscută 15,2%, în cele cu flori, anetolul a crescut la 87,5%, iar componenta necunoscută a scăzut la 9%. In fructe conţinutul în anetol al uleiului eteric creşte odată cu acumularea acestuia, pentru a atinge un maxim (97,4%) în momentul cînd au culoarea gri-verzuie, apoi începe să scadă (96,5%) în fructele coapte [16], motiv pentru care se recomandă recoltarea fructelor înaintea deplinei maturări [32c].

Conţinutul fructelor în ulei gras creşte de asemenea odată cu dezvoltarea lor şi atinge maximul cînd fructele din inflorescenţa centrală sînt de culoare gri-verzuie, după care rămîne constant [32c].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Fiind o plantă sudică, anasonul pretinde o climă caldă, potrivit de umedă şi un pămînt bogat în substanţe nutritive [2, 33]. În special în timpul înfloririi planta este sensibilă la variaţiile de climă; ploile dese împiedică polenizarea şi fructificarea [33], totuşi umiditatea în sol este necesară; astfel în experienţe cu variantă irigată şi neirigată, fructele

Scanned with OKEN Scanner

plantelor irigate au conținut 3,4%, iar cele ale plantelor neirigate, numai 1,9% ulei eteric [34].

Urmărindu-se în cultură de cîmp influența condițiilor de climă, mai ales temperatura și umiditatea, asupra dezvoltării plantelor, producției de fructe și conținutului în ulei eteric, ulei gras, proteine, celuloză, cenușă și substanțe extractive, s-a ajuns la concluzia că factorii de climă nu influențează în mod pregnant parametrii considerați atunci cînd variațiile sînt relativ mici [32b].

Pe de altă parte, urmărindu-se, pe o perioadă de mai mulți ani influența unor măsuri agrotehnice de bază, ca epoca și distanța de semănat, asupra producției de fructe și conținutului de ulei eteric, s-a constatat că procentul de ulei eteric a variat mai mult de la un an la altul, deci sub influența condițiilor de climă, decît în dependență de diferitele măsuri agrotehnice [6].

Dat fiind sistemul radicular slab dezvoltat și deci incapacitatea de a folosi un volum mare de sol, anasonul are mare nevoie de îngrășăminte. N și P, date separat sau împreună, măresc producția de fructe și conținutul în ulei eteric, dar N în exces duce la scăderea acestuia. În combinația N—P, fosforul trebuie să prevaleze. Sporul cel mai mare în ulei eteric se obține cînd N este dat fragmentat la semănat, la butonizare și după înflorire. Potasiul singur sporește cu puțin producția de ulei eteric [33, 35].

Dintre microelemente, borul și manganul, adăugate în doze mici, pot mări producția de fructe și conținutul în ulei eteric [33, 36].

Pentru combaterea buruienilor în cultură s-au făcut experiențe cu ierbicidele Prometrin, Aresin și Afalon, aplicate după semănat și după încolțire. Urmărindu-se efectul lor asupra germinației și asupra conținutului fructelor în ulei eteric și anetol, s-a ajuns la concluzia că cele mai bune rezultate se obțin prin aplicarea de Aresin sau de Prometrin cu NH_4NO_3 după încolțire [37].

Iradierea fructelor, înainte de semănat, cu doze mici de raze β duce la un spor de producție și un conținut mai mare în ulei eteric [38].

Bibliografie

1. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK și J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 474.
2. E. GILDEMEISTER și F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VI, 1961, p. 418.
3. T. PELCZAR, *Acta Polon. Pharm.*, **23**, 129 (1966).
4. A. EL-HAMIDI și S. EL-GANGIHI, *Egypt. Pharm. Bull.*, **44**, 43 (1962).
5. V. CALCANDI et al., *Pharmazie*, **16**, 331 (1961).
6. E. MATEESCU și I. ANDREESCU, *Anal. Inst. Cercet. Agron., Ser. B*, **26**, 167 (1958).
7. M. J. DUMAS, *Liebigs Ann. Chem.*, **6**, 245 (1833).
8. Z. M. SZÁSZ și G. SZÁSZ, *Herba Hung.*, **5**, *2—3*, 91 (1966).
9. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. IV, 1950, p. 566.
10. N. G. SUDEVA et al., *Izv. Viss. Uceb. Zaved. Pis. Tekhnol.*, **2**, 131 (1973).
11. K. H. KUBECZKA et al., *Naturforschung*, **31b**, 283 (1976).
12. C. MONOD și D. de DORTAN, *Ind. Parfum.*, **5**, 401 (1950).
13. M. B. EMBONG et al., *Canad. J. Plant. Sci.*, **57**, 681 (1977).

Scanned with OKEN Scanner

PIPER NIGRUM L.

Specia *Piper nigrum* L. *(Piperaceae)* este o liană vivace, cu tulpină lemnoasă, volubilă, originară din India (coasta Malabar), unde este și mult cultivată, India fiind astăzi cea mai mare producătoare. Cultura speciei a fost introdusă și în alte regiuni ecuatoriale și tropicale, ca Indonezia, peninsula Indochina, insula Madagascar, Africa centrală. Există numeroase varietăți și sorturi comerciale care sînt denumite în general după regiunea geografică de unde provin.

Se recoltează fructele, care sînt bace sesile de 4—8 mm diametru, de culoare la început verde, apoi galbenă și la maturitate roșie. Fructele furnizează atît piperul negru, cît și piperul alb, cele mai utilizate condimente din lume. Pentru obținerea piperului negru, fructele se recoltează la începutul maturării, cînd încep să se îngălbenească și se usucă la aer pînă se înegresc. Pentru obținerea piperului alb, fructele se recoltează la deplină maturitate, se mențin circa 10 zile în apă, apoi se freacă și se spală pentru a îndepărta epicarpul și o parte din mezocarp. Piperul alb se poate prepara și din piper negru prin macerare în apă timp de 10—15 zile, urmată de îndepărtarea țesuturilor exterioare colorate prin frecare și spălare.

Prin antrenare cu vapori de apă a piperului negru se obține uleiul eteric de piper, care servește de asemenea la condimentarea alimentelor.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Fructele

Substanțe anorganice. Piperul negru comercial conține 8,0—15,7% apă și 3,0—7,4% cenușă, iar piperul alb 9,5—17,3% apă și 1,5—6,0% cenușă. Semințele debarasate de pericarp conțin 12—13% apă și 7,4—8,5% cenușă [1, 2, 3]. În pericarp se găsesc cantități mici de carbonat de calciu [3, 4]. Învelișul exterior ce se desprinde de pe fructe este foarte bogat în cenușă (6,8—51,4%) [1, 2, 3].

Compuși organici. Unul din componenții principali, care contribuie la gustul și mirosul piperului, este uleiul eteric. Piperul negru conține 1—3,8% ulei eteric [5—7); cel alb este mai sărac, 0,81—1,61%, uleiul eteric fiind localizat mai ales în pericarpul fructului [3—5].

Compoziția chimică a uleiului eteric a fost studiată pe varietăți și sorturi comerciale [6, 8, 9]. Uleiul eteric este un amestec de hidrocarburi terpenice, în care predomină hidrocarburile monoterpenice, 70—80%, față de numai 20—30% hidrocarburi sesquiterpenice [10]. Dintre hidro-

Scanned with OKEN Scanner

carburile terpenice s-au identificat în uleiul eteric de diferite proveniențe următoarele monoterpene: α-pinen, β-pinen [6—8, 11—13], α- şi β-felandren [5, 7, 8, 11, 13], γ-terpinen [11—13], α-tujen [7, 8, 11, 13], *p*-cimen [6, 8, 11—13], terpinolen [11, 13], (±)-limonen, (dipenten) [5, 8, 11, 12], camfen [6—8, 12], Δ^3- şi Δ^4-caren [7, 8], sabinen [7, 8, 12], β-mircen [6—8, 12], aloocimen [11], α- şi β-terpinen [8], precum şi hidrocarburile sesquiterpenice: β-cariofilen [5—8, 11, 12, 14], α-*trans*-bergamoten [8, 12, 14, 15], α-*cis*-bergamoten [6, 14, 15], β-*trans*-bergamoten [15], α-humulen [6, 12, 14], α-selinen [6, 12, 14], δ-elemen, β-elemen, α-copaen, α-santalen, β-selinen, β-bisabolen, δ-cadinen, calamenen [14], β-farnesen, izocariofilen, α-cubeben, γ-muurolen [16], sesquisabinen [17], β-cubeben, γ-cadinen, α-guajen [18].

Uleiul eteric mai conține circa 4% compuşi oxigenați. Această fracțiune, cu toate că este din punct de vedere cantitativ minoră, este calitativ foarte complexă; s-au identificat pînă în prezent circa 50 compuşi oxigenați [18], dintre care: dihidrocarveol [7, 8, 19], linalool, terpineol, nerolidol [6], *cis*-*p*-menten-1-ol, *cis*-p-2,8-mentadien-1-ol, *trans*-pinocarveol [20], (—)-terpinen-5-ol, 3,8-*p*-mentadien-1-ol, 1,2-*p*-mentadien-4-ol, 1,2-*p*-mentadien-6-ol, 5,10-cadinen-4-ol [18], piperonal [7, 8, 19], citral [7], citronelal [7, 8], cripton [8, 19], β-pinon [18], *cis*- şi *trans*-sabinen-hidrat [21], *p*-cimen-8-ol-metileter [18], cariofilenoxid [19], epoxidihidrocariofilen [8], 1,1,4-trimetilciclohepta-2,4-dien-6-on [18].

Împreună cu uleiul eteric se antrenează cu vapori de apă şi unele baze volatile ca β-metilpirolină, piperidină [8], N-formil-piperidină [18].

Proporția în care diferiții componenți se găsesc în uleiul eteric diferă uneori destul de mult de la un sort comercial la altul. Astfel, α-pinenul poate varia între 7,4 şi 26%, β-pinenul între 4,8 şi 13% [11, 12], felandrenul se găseşte uneori în cantitate suficient de mare pentru a imprima uleiului eteric mirosul [5], alteori lipseşte [11]. În funcție de proporția în care se găsesc acești componenți în uleiul eteric, variază mirosul şi gustul acestuia; un conținut mare în hidrocarburi monoterpenice potențează gustul arzător, iar un conținut mare în pineni conferă un miros care aminteşte de terebentină. Uleiul eteric bogat în cariofilen (18—20%) [12] are un miros mai dulceag, de floare, ceea ce îl face utilizabil şi în parfumerie. Compuşii oxigenați, cu toate că se găsesc în cantitate mică (<4%), accentuează mirosul caracteristic [6].

Gustul arzător al piperului se datoreşte în primul rînd conținutului în alcaloizi piperidinici, dintre care principalul este piperina [22, 23] a cărei cantitate variază atît în piperul negru cît şi în cel alb între 4,6—9,7% [3, 4]. Piperina este însoțită de o serie de alcaloizi secundari ca piperamină (acid *trans*-5-(3,4-metilendioxifenil)-2-pentenoil-piperidină) [24], piperoleină A (1-(*trans*-7-(3,4,-metilendioxifenil)-6-heptenoil)-piperidină), piperoleină B (1-(*trans*-9-(3,4-metilendioxifenil)-8-noneoil)-piperidină), piperoleină C (structură neelucidată) [25] şi piperetină (un omolog superior al piperinei) [26]. Chavicina, considerată pînă nu demult *cis, cis*-piperină, s-a dovedit a fi un amestec de piperină şi alcaloizi secundari. *Cis,cis*-piperina n-a putut fi pusă în evidență în piperul negru [25]. În afară de amide piperidinice s-au mai găsit piperidină liberă [4, 27], derivați de pirolină ca β-metilpirolină [28], derivați de pirolidină ca piperilina (1-piperoilpirolidină) [25] şi N-izobutileicosa-*trans*-2-*trans*-4-diena-

Scanned with OKEN Scanner

midă [29, 30]. Recent s-a izolat din fructe o amidă (izobutilamida acidului 11-(3,4-metilendioxifenil)-2,4,10-undecatrienic), denumită pipercidă, cu proprietăţi insecticide [37].

Prin extragerea piperului cu un solvent volatil ca eter sau diclorură de etilen, se obţine o oleorăşină care poate îngloba pînă la 66% piperină [31, 32]. Fructele conţin ulei gras (6,58—12,5%) [10], localizat mai ales în seminţe unde poate ajunge pînă la 25% [4]. Acizii graşi prezenţi în ulei fac parte din seria C_{16}—C_{24}; predomină acizii graşi nesaturaţi, în special acizii oleic (30%) şi linoleic (35,6%). În afară de aceşti acizi, uleiul gras mai conţine acizii palmitic (16%), hexadecanoic, stearic, linolenic, arachidic, behenic şi lignoceric [10]. În nesaponificabilul uleiului gras din seminţe (2,74%) s-a găsit colesterol [4].

Piperul conţine mult amidon, cel alb fiind mai bogat (50—62%) decît cel negru (30—47,8%) [1, 3, 4, 22]; s-au mai identificat pectine, pentozani (4—6,5%) [1, 3, 22], celuloză, dextrine, zaharoză, glucoză şi 3,24% proteine localizate în sămînţă [4].

Herba

Substanţe anorganice. În ţesuturile vegetative şi reproductive s-au identificat oligoelementele Fe, Mn, Zn, Cu, B care variază cu vîrsta plantei [33]; planta este mai bogată în N decît în K [34].

Compuşi organici. Frunzele conţin ulei eteric care poate fi extras prin antrenare cu vapori de apă; el are un miros care aminteşte de uleiul eteric din *Citrus aurantifolia;* s-au determinat constantele uleiului eteric [5, 35].

În tulpina plantei s-a semnalat prezenţa piperinei, β-sitosterolului şi a palmitonei [36].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Îngrăşămintele influenţează producţia de fructe; s-a constatat o corelaţie între conţinutul frunzelor în elemente majore şi cationii din sol, care poate fi utilizată ca un ghid pentru stabilirea necesarului de îngrăşăminte [33].

Iradierea fructelor cu raze gama în vederea sterilizării lor în caz de contaminare cu microorganisme (bacterii, ciuperci, levuri), a provocat scăderea conţinutului în lipide dar n-a afectat hidrocarburile şi derivaţii carbonilici [38].

Bibliografie

1. C. GRIEBEL, în A. BÖMER, A. JUCKENACK şi J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, vol. VI, 1934, p. 408.
2. H. SPRINKMEYER şi A. FÜRSTENBERG, *Z. Unters. Lebensm. Genussm.*, 12, 652, (1906).
3. F. BERGER, „Handbuch der Drogenkunde", Maudrich, Wien-Düsseldorf, vol. III, 1952, p. 354.

Scanned with OKEN Scanner

4. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1929, p. 193.
5. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. IV, 1956, p. 512, 515.
6. Y. S. LEWIS et al., *Perfum. Record*, **60**, 53, 259 (1969).
7. E. J. HEWITT et al., *Perfum. Record*, **42**, 412 (1951).
8. C. K. ATAL et al., *Lloydia*, **38**, 256 (1975).
9. H. M. RICHARD et al., *J. Chromatog. Sci.*, **9**, 560 (1971).
10. K. L. BEDI et al., *Lloydia*, **34**, 256 (1971).
11. W. G. JENNINGS şi R. E. WROLSTAD, *J. Food Sci.*, **26**, 499 (1961).
12. M. C. NIGAM şi K. L. HANDA, *Indian Perfumer*, **8**, pt. I, 15 (1964).
13. R. E. WROLSTAD şi W. G. JENNINGS, *Food Technol.*, **16**, 107 (1962); *J. Food Sci.*, **30**, 274 (1965).
14. C. J. MILLER şi W. G. JENNINGS, *J. Agr. Food Chem.*, **15**, 762 (1967).
15. J. W. HOGG et al., *Cosmetics Perfum*, **89**, 64 (1974).
16. G. J. MULLER et al., *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 113 (1968).
17. I. J. TERHUNE et al., *Can. J. Chem.*, **53**, 3285 (1975).
18. J. DEBRAUWERE şi M. VERZELE, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 167 (1975); *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 1887 (1975); *J. Chromatog. Sci.*, **14**, 296 (1976).
19. T. HASSELSTROM et al., *J. Agr. Food Chem.*, **5**, 53 (1957).
20. H. M. RICHARD şi W. G. JENNINGS, *J. Food Sci.*, **36**, 584 (1971).
21. G. F. RUSSEL şi W. G. JENNINGS, *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 733 (1970).
22. J. PELLETIER, *Liebigs Ann. Chem.*, **6**, 33 (1833).
23. P. CAZENEUVE şi O. CAILLOL, *Bull. Soc. Chim. France*, **27**, 291 (1877).
24. J. T. TRAXLER, *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 1135 (1971).
25. R. GREAWE et al., *Chem. Ber.*, **103**, 3752 (1970).
26. F. S. SPRING et al., *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1177.
27. E. SPÄTH şi G. ENGLAENDER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **68**, 2218 (1935).
28. A. PICTET şi R. PICTET, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 593 (1927).
29. M. L. RAINA et al., *Planta Med.*, **30**, 198 (1976).
30. I. ADDAE-MENSAH et al., *Phytochemistry*, **16**, 483 (1977).
31. R. O. B. WIJESEKERA et al., *Flavour Ind.*, **3**, 133 (1972).
32. N. E. SAHKARAN et al., *Flavour Ind.*, **1**, 97 (1970).
33. E. S. SIM, *Malaysian Agr. J.*, **48**, *2*, 73 (1971); **49**, *2*, 96 (1973); **49**, *3*, 365 (1974).
34. E. I. TUKALOVA şi N. A. ZAPINA, „Tezisy Dokl. Nauchm. Konf. Posvyasheh. 100-Letiyu Dnya Rozdeniya Akademika N. A. Dimo", 1973, p. 161.
35. B. S. RAO et al., *Perfum. Record*, **28**, 87 (1937).
36. J. SINGH et al., *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 1162 (1976).
37. M. MIYAKADO et al., *Agr. Biol. Chem.*, **43**, 1609 (1979).
38. P. A. BIACS şi K. GRUIZ, *Herba Hung.*, **19**, *1*, 133 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

PLANTAGO LANCEOLATA L. si PLANTAGO MAJOR L.

Speciile *Plantago lanceolata* L. și *Plantago major* L. *(Plantaginaceae)* sînt plante ierboase perene, cu toate frunzele grupate în rozetă bazală și cu tulpina floriferă scapiformă. Sînt specii eurasiatice, răspîndite azi în flora spontană din toate continentele (Europa, centrul și nordul Asiei, nordul și sudul Africii, nordul și sudul Americii, Noua Zeelandă, Australia), din cîmpie pînă în zona alpină, cunoscute la noi sub numele de pătlagină. În scop medicinal se recoltează frunzele sau herba și de la alte specii de *Plantago,* mai ales de *P. media* L., dar în cultură se găsesc numai speciile *P. lanceolata* și *P. major.*

Cele două specii se diferențiază între ele prin caractere morfologice, cum ar fi lățimea și lungimea frunzelor, dimensiunile scapului și a inflorescențelor, culoarea staminelor etc. Din punct de vedere biochimic însă se aseamănă în suficientă măsură ca să fie cuprinse în cadrul aceluiași drog, *Folium Plantaginis.*

Frunzele aplicate în stare proaspătă sub formă de cataplasme, au acțiune antiinflamatoare și cicatrizantă. Intern, acțiunea antiinflamatoare și demulcentă se manifestă asupra căilor respiratorii și tractului gastrointestinal. Semințele celor două specii servesc ca succedanee ale semințelor de *P. psyllium* L. cu acțiune demulcentă și laxativă. Atît herba cît și semințele se întrebuințează uneori în amestec cu alte plante ca furaj pentru animale sau în unele regiuni de pe glob (India) chiar în alimentația omului [1, 2].

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele și herba

Substanțe anorganice. În herba de *P. lanceolata* s-a găsit un conținut de 10—19,42%, în medie 13,50% cenușă [3, 4, 5]. Ca elemente herba conține: 2,7% K, 1,6% Ca, 0,32% P și 0,61% Mg [6]. În frunzele uscate de *P. lanceolata* nu se admite mai mult de 10% cenușă [7], ele conțin în medie 7,43% cenușă [8] și următoarele elemente: 2,71% K, 1,85% Ca, 0,34% P, 0,20% Mg, 0,031% Na, 45 mg% Fe, 4 mg% Mn, 3,2 mg% Zn, 1,9 mg% B, 0,63 mg% Cu și 0,116 mg% Mo [9], precum și o cantitate relativ mare de Al (5,6 mg%) [10].

Frunzele de *P. major* conțin în medie 2,16% cenușă [8] cu: 3,41% CaO, 2,42% K, 0,23% Na, 0,74% P_2O_5, 27,8 mg% Fe, 7,1 mg% Mn, 3,3 mg% Zn și 1,33 mg% Cu [11].

Compuși organici. Dintre compușii organici cel mai caracteristic este aucubozida (aucubină, rinantină) (Vol. II, p. 859) [5,12—17] consi-

Scanned with OKEN Scanner

derată, în mare parte, răspunzătoare de acțiunea cicatrizantă și antibacteriană a drogului [15]. Ea se găsește atît în *P. lanceolata,* cît și *P. major* și *P. media* [18, 19], în toate părțile plantei, frunze, flori, rădăcini și semințe [12]. Frunzele de *P. lanceolata* conțin în general 1—3% aucubină, cele de *P. major* sînt ceva mai sărace [5, 12, 20]. În pețiolul frunzelor se găsește cam aceeași cantitate de aucubină ca și în limb; scapul este sărac, la fel și inflorescențele (0,20%) [15]. Herba de *P. major* conține numai 0,25—0,58% [13], iar herba de *P. lanceolata* 1,31—2,67% aucubină [5].

În frunze, conținutul maxim de aucubină se atinge în timpul înfloririi; dacă înainte de înflorire s-a găsit în cele de *P. lanceolata* 0,60—1,10%, în timpul înfloririi conținutul s-a ridicat la 2,80—3,20%. În frunzele de *P. major* s-a găsit în timpul înfloririi 0,58—0,80% aucubină [15]. Se recomandă a se recolta frunzele și herba în timpul înfloririi [5, 17, 21].

În *P. lanceolata* aucubina este însoțită de catalpozidă (catalpol) [22]. Proporția între aucubină și catalpol diferă după proveniență; în trei probe diferite s-au găsit următoarele concentrații de aucubină și catalpol: 0,695 și 1,19%, 1,15 și 0,932%, 0,432 și 0,292% respectiv [23]. Catalpolul pare să fie specific pentru *P. lanceolata.* El n-a fost găsit în frunzele de *P. major* și *P. media* [19].

Un alt grup de compuși importanți pentru acțiunea farmacologică a drogului sînt glucidele. Dintre poliglucide, amidonul se găsește în cantitate mică; el conține 27% amiloză [24]. Mucilagiile, de asemenea în cantitate mică [25] sau în urme [5], sînt formate din arabogalactani și xilani [26]. Pectinele se găsesc în cantitate de 5—10% [10, 27], cea maximă situîndu-se în stadiul de înflorire a plantei [28]; prin hidroliză, pectinele din frunze de *P. major* dau acid galacturonic, D-galactoză, L-arabinoză, L-ramnoză și mici cantități de glucoză, xiloză și o metilgalactoză [29, 30]. Din totalul de pectine din frunze s-a separat acid pectic cu un conținut de 83,1% acid galacturonic [29]. Pectinele extrase din frunze de *P. major,* condiționate sub formă de pulbere uscată și granulată, sînt cunoscute sub numele de „Plantaglucid", cu acțiune bună în tratamentul ulcerului gastric [27, 30]. Glucidele solubile din frunzele de *P. major* cuprind glucoză, fructoză, xiloză, ramnoză, zaharoză, planteobioză, planteoză, rafinoză și stahioză [31, 32a].

Frunzele de pătlagină conțin numeroși acizi organici, în special acizi fenolici. În frunzele de *P. major* se semnalează 14 acizi hidroxicinamici [33]. Atît în frunzele de *P. lanceolata,* cît și în cele de *P. major* și *P. media,* s-au găsit acizii ferulic, siringic, vanilic, *p*-hidroxibenzoic, *p*-cumaric, gentisic [19, 34, 35], clorogenic și neoclorogenic [5, 17, 33]. În frunzele de *P. lanceolata* se mai semnalează acizii protocatechic, *p*-hidroxifenilacetic [19] și cafeic [19, 34]. Acidul cafeic a fost izolat și sub formă glicozidată (ramnozido-glucozidă sau glucozido-ramnozidă) [34, 36]. Acidul cafeic se găsește în frunzele de *P. major* sub formă de ester etilic și metilic; aceste frunze mai conțin acizii fumaric, benzoic, cinamic și salicilic (urme), precum și diolul tirosol [35]. Din frunzele ambelor specii s-a izolat loliolid (digiprolactonă, lactona acidului 1,3-dihidroxi-3,5,5-trimetilciclohexiliden-4-acetic) [34—36].

Scanned with OKEN Scanner

Frunzele ambelor specii conţin flavonoide [37, 38]. Din cele de *P. major*, în care s-au observat cromatografic 18 componenţi, s-au izolat flavonele baicaleină şi glicozida sa baicalina, scutelareină, luteolină, apigenină [33], nepetină şi hispidulină [37], iar din *P. lanceolata*, 7-glucozida apigeninei [34, 39]. Alţi autori au găsit derivaţi flavonolici, glicozide ale quercetolului şi camferolului [38, 40].

Taninurile se găsesc în cantitate foarte mică în herba de *P. lanceolata* [5, 17, 21, 25], ceva mai mare, pînă la 4—5,76%, în *P. major* [10, 38, 41]. Ele sînt atît hidrolizabile cît şi condensate [38]. Se mai semnalează în frunze esculetină [15].

În ceara de pe suprafaţa frunzelor predomină hidrocarburi olefinice şi triterpenoide [42]; dintre acizii triterpenici s-a izolat din frunzele de *P. major* acid oleanolic [34, 36, 43] iar din cele de *P. lanceolata*, acid ursolic [5, 17]. Se pare că acizii triterpenici apar în plantă în timpul înfloririi; plantele tinere conţin numai steroli [43, 34]. În frunzele de *P. major* s-au mai găsit saponine [41].

Dintre compuşii azotaţi, în frunzele de *P. major* s-a semnalat prezenţa unor aminoacizi aromatici cu acţiune vasopresoare [2], precum şi alţi aminoacizi liberi şi proteici ca asparagină, acid glutamic, glicină, alanină, histidină, metionină, valină, lizină, leucină, serină, fenilalanină şi triptofan [44, 76]; de asemenea, urme de alcaloizi [35, 38]. Alantoina se găseşte în ambele specii, precum şi în *P. media* [45]. Este menţionată prezenţa mai multor enzime: invertază, emulsină [8, 25], polifenoloxidază, catalază, peroxidază [46], enzime proteolitice [40], citocromoxidaze cu conţinut de Cu, a căror activitate descreşte cu vîrsta plantei [47].

Vitaminele A, C şi K (filochinonă [48]), precum şi acidul nicotinic sînt de asemenea prezente [41, 49]. Vitamina C, în cantitate destul de mare în frunzele proaspete de *P. lanceolata* (167 mg% sau 847,6 mg% raportată la planta uscată), dispare prin uscare; în drogul comercial nu se mai găseşte [50].

Din frunzele de *P. major* s-au separat ulei eteric (0,2%), urme de răşină [38, 41] şi ulei gras (0,41) [8]. Carotenoidele prezente în ambele specii, se găsesc în organele verzi de *P. lanceolata* pînă la 40,6 mg% p.u. [40, 46, 51, 52].

Seminţele

Substanţe anorganice. Seminţele conţin cam 8% apă şi 3—5% cenuşă [8].

Compuşi organici. Aucubina se găseşte şi în seminţe, mai ales în cele de *P. lanceolata* (0,2—1,7%) [18—20, 53—55] şi numai în urme în cele de *P. major* [19, 55, 56]. Ca şi în cazul frunzelor, catalpolul însoţeşte aucubina în seminţele de *P. lanceolata* [19].

Seminţele sînt bogate în poliglucide. Mucilagiile, care ajung pînă la 40% p.u. [8], dau prin hidroliză D-xiloză, L-arabinoză, acid D-galacturonic, L-ramnoză şi D-galactoză [57]. Pectinele sînt localizate în tegument [58]. În seminţele de *P. major* se semnalează şi gume (4,6%) [8]. Alături de poliglucide se găsesc şi oligoglucide, ca planteoză şi zaharoză [59]. Planteoza a fost izolată pentru prima dată din seminţe de *P. major* (0,16—0,17%) [60].

Scanned with OKEN Scanner

Uleiul gras este localizat în endosperm, în cantitate de 14,3—20,6% [61]; cel din seminţe de *P. major* conţine (din totalul acizilor graşi) 35,2% acizi saturaţi (palmitic, stearic, arahic), 37,4% acizi mononesaturaţi, 25,3% acizi dinesaturaţi (linoleic) şi 0,9% acizi trinesaturaţi (linolenic), precum şi 1,2% diene conjugate [32b, 61, 62]. S-a semnalat şi prezenţa acidului 3,4-dioxicorinic [35]. În nesaponificabil s-au identificat β-sitosterol, stigmasterol, campesterol şi probabil dehidrocampesterol [32b].

Tot în endosperm sînt localizate proteine în cantitate de 13—19% [8, 58]. Din seminţele de *P. major* de provenienţă egipteană s-au separat cromatografic 9 fracţiuni bazice (în total 0,05%); s-au identificat plantagonina şi indicaina; alte două baze au fost obţinute în stare cristalină, caracterizate şi denumite Baza A şi Baza B [32c].

În tegumentul seminţelor s-au găsit taninuri [73]. Din seminţe de *P. major* s-au izolat acid succinic (1,3%) şi izoquercetrină (0,14%) [56].

Rădăcinile. Conţin mai multă aucubină decît frunzele [15]. Glucidele solubile sînt reprezentate mai ales prin stahioză (85% din total), zaharoză, rafinoză şi urme de verbascoză [59]. Ca şi frunzele şi florile, rădăcinile conţin enzime ca invertază şi emulsină [18].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Pătlagina se dezvoltă bine pe toate tipurile de sol. Totuşi anumite îngrăşăminte influenţează pozitiv dezvoltarea şi biochimismul ei. Astfel îngrăşămintele potasice dublează cantitatea substanţelor extractive; creşte de asemenea conţinutul plantei în K [63]. Elementele minerale (Co, Mn, Fe, Cu, Mo, Zn) sporesc semnificativ prin administrarea de gunoi de grajd [64]. La *P. lanceolata* s-a găsit o corelaţie pozitivă între CaO şi MgO din sol şi din plantă şi una negativă între K_2O din sol şi CaO din plantă [65]. Ionii de Ca şi Mg stimulează activitatea ATP-azei din rădăcini; cantitatea acesteia, ca şi cea a lipidelor din rădăcini, sînt influenţate de nutriţia minerală a plantei [74].

Plantele care cresc pe soluri bogate în Cu şi Mo (depozite de reziduuri bogate în aceste elemente) acumulează Mo şi Re [66, 67]. Speciile de *Plantago,* în special *P. lanceolata,* se numără printre plantele care absorb din sol mult Zn, care se regăseşte în cenuşă sub formă de carbonat [25]. Adaosuri de zgură cupriferă în sol au determinat o sporire a aminoacizilor din herba, iar administrarea de Mo, o creştere a proteinei brute [68]. Conţinutul de N, P, K, Na, Ca, Mg, Cu, Mn, Zn este influenţat şi de cantitatea de apă din sol [69]. Analizarea plantelor crescute în apropierea autostrăzilor din Belgia, a arătat un conţinut în Pb care este de multe ori mai mare decît limita superioară admisă [71].

Din peste 40 de ierbicide testate în culturi anuale, rezultate bune au dat Prometrin, Desmetrin şi Simazin, care se regăsesc însă în frunze în cantitatea de <0,05, 0,05—0,20 şi respectiv 1,5—5,1 mg% [75].

Speciile de *Plantago,* prezente ca buruieni în alte culturi, sînt ierbicidate cu 2,4-D, care provoacă diminuarea creşterii lor, acumularea de materie uscată, scăderea conţinutului în clorofilă, hidrolizarea mai intensă a proteinelor din frunze şi o migrare a compuşilor azotaţi din frunze spre tulpină şi rădăcini [70].

Scanned with OKEN Scanner

Substanţe antitranspirante, care inhibă deschiderea stomatelor, afectează diferit conţinutul plantei în substanţă uscată şi organică. Hydrazylul nu afectează acest conţinut, în schimb acetatul fenilmercuric îl micşorează [72].

S-a găsit o corelaţie negativă între pH-ul sucului celular şi rezistenţa plantelor la îngheţ; cu cît valoarea pH-ului este mai mică, cu atît ele sînt mai rezistente. *P. lanceolata* este una din cele mai rezistente plante; valoarea pH-ului sucului variază puţin în timpul perioadei de iarnă. S-a observat că în plantele rezistente la îngheţ predomină procesele metabolice reducătoare [73].

Bibliografie

1. S. P. ROYCHOWDHURY et al., *J. Proc. Inst. Chem. India*, **34**, Pt. 2, 89 (1962).
2. F. M. STRONG, *Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Connc. Publ. No. 1354*, **1966**, 94.
3. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, *8*, 189 (1965).
4. L. FUCHS, *Pharm. Zentralhalle*, **73**, 313 (1932).
5. M. LUCKNER et al., *Pharmazie*, **23**, 395 (1968).
6. B. THOMAS et al., *Emp. J. Exp. Agric.*, **20**, 10 (1952).
7. B. PATER, *Pharm. Monatsh.*, **6**, 217 (1925).
8. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, p. 1145.
9. G. RÁCZ et al., *Herba Hung.*, **17**, *2*, 43 (1978).
10. F. DECAUX, *Rev. Phytothér.*, **13**, 554 (1949).
11. G. TÖLGYESI, *Herba Hung.*, **4**, *2*, 181 (1965).
12. A. GUSEVA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, **85**, 1353 (1952).
13. D. GROEGER şi P. SIMCHEN, *Pharmazie*, **22**, 315 (1967).
14. A. J. BIRCH et al., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5194.
15. A. HAZNAGY, *Gyogyszerészet*, **12**, 463 (1968); *Herba Hung.*, 9, *2*, 57 (1971).
16. G. DUSINSKY şi M. TYLLOVA, *Cesk. Farm.*, **9**, 60 (1960).
17. J. ELICH, Dissertation, Berlin, 1962.
18. L. BOURDIER, *J. Pharm. Chim.*, **26**, 254 (1907).
19. L. SWIATER, *Herba Polon.*, **23**, 201 (1977).
20. A. R. TRIM şi R. HILL, *Biochem. J.*, **50**, 310 (1952).
21. F. AUSTER şi J. SCHÄFER, „Arzneipflanzen", Lieferung 19, G. Thieme, Leipzig, 1958.
22. R. B. DUFFET et al., *Biochem. J.*, **96**, 1 (1965).
23. O. STICHER şi B. MEIER, *Planta Med.*, **33**, 295 (1978).
24. M. L. BERRIOS şi M. A. *GONZALE, J. Agr. Puerto Rico*, **55**, 263 (1971).
25. F. BERGER, „Handbuch der Drogenkunde", W. Maudrich, Wien, vol. IV, 1954, p. 391 şi 395.
26. L. BEZANGER-BEAUQUESNE, *Prod. Pharm.*, **16**, 347 (1961).
27. G. V. OBOLENTSEVA şi YA. KHADZHAI, *Farmacol. Toksikol.*, **29**, 469 (1966).
28. J. VAICIUNIENE, „2 Polez. Rast. Priblat. Resp. Beloruss. Mater. Nauk. Konf.", 1973, p. 189.
29. A. G. GORIN, *Khim. Prir. Soedin, Akad. Nauk. Uzb. SSR*, *5*, 297 (1965); *6*, 369 (1965).
30. A. GORIN et al., *Med. Prom. SSSR*, **18**, 46 (1964).
31. D. FRENCH et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 709 (1953).
32. Z. F. AHMED et al., a. *J. Pharm. Sci.*, **54**, 1060 (1965); b. *Planta Med.*, **16**, 404 (1968); c. *J. Pharm. Pharmacol.*, **17**, 398 (1965); *Planta Med.*, **13**, 28 (1965).
33. N. P. MAKSYUTINA, *Khim. Prir. Soedin*, **7**, 374, 824 (1971).
34. G. TOTH et al., *Pharmazie*, **31**, 51 (1976).
35. M. PAILER şi E. HASCHKE-HOFMEISTER, *Planta Med.*, **17**, 139 (1969).
36. A. HAZNAGY şi E. BULA, *Herba Hung.*, **15**, *1*, 23 (1976).
37. V. I. LEBEDEV-KOSOV, *Khim. Prir. Soedin*, **12**, 812 (1976); *Vopr. Farm. Dalnem Vostoke*, **2**, 54 (1977); *Rast. Resur.*, **16**, 403 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

RAUWOLFIA SERPENTINA Benth.

Din cele vreo 130 de specii ale genului *Rauwolfia* care cresc spontan în flora regiunilor tropicale și subtropicale, singura specie care furnizează drogul oficinal *Radix Rauwolfiae*, este *Rauwolfia serpentina* (L.) Benth. *(Ophioxylum serpentinum* Willd.) *(Apocynaceae).*

Specia este un mic arbust de numai 0,50—1 m înălțime, veșnic verde, larg răspîndită în India, Pakistan, Birmania, Thailanda, Djawa, pînă la altitudinea de 1 200 m. Cunoscută de secole și întrebuințată în medicina populară din India mai ales ca remediu contra mușcăturilor de șarpe, specia a devenit o plantă medicinală din cele mai importante abia după anul 1952, cînd s-a izolat din rădăcina ei reserpina, alcaloid cu pronunțată acțiune hipotensivă și tranchilizantă. Cererea pentru acest important alcaloid a devenit în curînd așa de mare, încît specia, deși foarte răspîndită în flora spontană, a fost introdusă în cultură. Totodată s-au făcut și se fac cercetări pentru găsirea de noi surse pentru reserpină și alți alcaloizi înrudiți. Dintre alte numeroase specii cercetate în cadrul genului, două s-au impus pînă în prezent, fiind și ele larg răspîndite în flora spontană și avînd o compoziție chimică, calitativă și cantitativă, similară cu a speciei oficinale și anume *R. vomitoria* Afz., un arbust sau arbore din regiunea tropicală a Africii (Guineea, Nigeria, Congo, Mozambic) și *R. tetraphylla* L., arbust din regiunea tropicală a Americii. Se consideră că *R. tetraphylla* este o specie colectivă, sub acest nume fiind cuprinse speciile *R. canescens* L. (originară din America Centrală, dar naturalizată de un secol și în India), *R. heterophylla* Roem. et Schult și *R. hirsuta* Jacquin.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Rădăcinile

Substanțe anorganice. Rădăcinile conțin 6—8% cenușă, formată în cea mai mare parte din carbonat, fosfat și silicat de K, cu urme de săruri de Fe și Mn [1].

Compuși organici. Componenții principali, responsabili de acțiunea farmacologică a drogului, sînt alcaloizi cu nucleu indolic, sau indolinic; 90% din totalul alcaloizilor sînt localizați mai ales în scoarța rădăcinii, lemnul conținînd abia 0,5%. Rădăcinile cu un diametru mai mic și scoarță mai subțire sînt cele mai bogate în alcaloizi [2, 3]. Conținutul în alcaloizi totali variază în general între 1—2% [1, 4, 5], putînd ajunge în cultură pînă la 3% [2, 6]. Alcaloizii sporesc cu vîrsta plantei; dacă la 1 an rădăcinile conțin 1,24%, la 3 ani conținutul ajunge la 1,50—1,70%

[2, 5]. Alcaloizii prezintă şi o variaţie sezonieră şi diurnă; se recomandă recoltarea rădăcinilor la sfîrşitul lunii octombrie, sau început de noiembrie, după o perioadă caldă şi uscată, dimineaţa sau seara cînd conţinutul în alcaloizi este mai mare [2].

Din totalul de alcaloizi s-au izolat peste 20 de reprezentanţi de diferite tipuri [7, 8] (vezi vol. III, p. 2391—2575).

Din grupa alcaloizilor cu nucleu indolic de tip yohimban, cei principali sînt: reserpina (esterul trimetoxibenzoic al reserpatului de metil) [14], rescinamina (esterul trimetoxicinamic al reserpatului de metil) [15] şi deserpidina (demetoxi-11-reserpină, canescină, canescină, raunormină) [15—18], care sînt însoţiţi de cantităţi mici de reserpat de metil [9] şi reserpoxidină (renoxidină, amin-oxid al reserpinei) [19]. Cei trei alcaloizi principali, responsabili de acţiunea hipotensivă şi tranchilizantă, reprezintă în medie 10% din totalul alcaloizilor, reserpina fiind preponderentă (3—6%) [20]. Calculat la rădăcina uscată, conţinutul în reserpină variază între 0,097—0,158%, al rescinaminei între 0,035—0,067%, iar al deserpidinei între 0,03 şi 0,06% [21]. În rădăcinile de *R. canescens* dimpotrivă, ultimii doi alcaloizi se găsesc în cantitate mai mare ca reserpina [19]. Tot din această grupă face parte yohimbina [9, 10] care este însoţită de 5 izomeri: α-yohimbină (rauwolscină, serpină) [11], β-yohimbină [11], izorauhimbină (3-epi-α-yohimbină) [9, 10, 12], γ-yohimbină [11, 13] şi corinantină (rauhimbina) [9], toţi alcaloizi de mică importanţă.

Din grupa alcaloizilor de tip heteroyohimban, s-au izolat bazele terţiare ajmalicina (raubasina) [22], reserpinina (metoxi-11-ajmalicină) [8, 9, 17, 23], izoreserpinina [19], reserpilina (10,11-dimetoxiajmalicină) [15] şi bazele cuaternare serpentina [22] şi serpentinina [8, 22], ultimei atribuindu-i-se o structură dimerică [24, 25]. Aceste baze cuaternare au fost primii alcaloizi obţinuţi din rădăcina de *R. serpentina* în stare cristalină găsite în cantitate de 0,08% [22]. Ajmalicina (circa 0,02%) [22] a intrat în terapeutică pentru acţiunea sa vasodilatatoare periferică.

Din grupa alcaloizilor cu nucleu indolinic, cea mai importantă din punct de vedere medicinal este ajmalina (rauwolfina) [22], avînd acţiunea antifibrilantă, cu efecte bune în tahicardii. Se găseşte în rădăcină, în cantitatea cea mai mare (0,10—0,17%) [9, 22]; este însoţită de cantităţi mici de izoajmalină [26]. Rauvolfinina, înrudită structural cu ajmalina, dar avînd un oxigen în heterociclu, este prezentă în cantităţi mici (0,02%) în rădăcini în care ajmalina lipsea [11, 27]. Tot din această grupă face parte serpinina [27], izolată din apele mume rămase de la separarea rauvolfininei.

Sarpagina (raupina) este singurul reprezentant al tipului de alcaloizi indolici cu numai patru cicluri, formă de tranziţie între alcaloizii indolici şi cei indolinici [16, 28].

În afară de aceşti alcaloizi bine caracterizaţi, mai sînt menţionate baze cu structură nedefinită, ca ajmalinina [22], canarina şi serpacrina [29].

Prezenţa în rădăcini a unor cantităţi mici de papaverină şi tebaină [6] n-a putut fi confirmată [30].

Scanned with OKEN Scanner

Ceilalți compuși organici ai rădăcinilor au fost puțin cercetați. S-a izolat un fitosterol, denumit inițial serposterol [22, 27, 31, 32] și identificat apoi ca fiind stigmasterol [33], care este însoțit de β-sitosterol, α-sitosterol [34] și acid oleic [22]. Rădăcinile conțin mult amidon [1]. Se semnalează prezența zaharozei [34].

Studiul flavonoidelor și al acizilor fenolici din genul Rauwolfia a demonstrat o mare omogenitate, speciile genului conținînd numai flavonoli, și anume glicozide ale camferolului și quercetolului [35].

Prin antrenare cu vapori de apă a unui extract metanolic din rădăcini, s-a obținut un ulei eteric (0,22%), din care s-a putut izola o hidrocarbură terpenică, denumită serpoterpină [36].

Dintre numeroșii aminoacizi liberi predomină acidul aspartic, acidul glutamic, serina și alanina, pe lîngă care s-au mai găsit asparagină, glutamină, treonină, prolină, valină, tirozină, fenilalanină, leucină și cantități mici de acid γ-aminobutiric, arginină și lizină. După hidroliză, în afară de acizii menționați au mai apărut cistină, histidină, glicină și triptofan [37].

Herba. Conține de asemenea alcaloizi, dar numai circa 0,30% [19]. Aminoacizii liberi, prezenți în toate părțile plantei (tulpini, frunze, flori și fructe) sînt aceiași cu cei din rădăcini. Spre deosebire de hidrolizatele din rădăcini, histidina și glicina nu apar decît în acelea din frunze și fructe [37]. S-au semnalat și derivați flavonolici [35], precum și acid ursolic 0,32% [38].

Semințele. Conțin proteine de tipul globulinelor, care dau prin hidroliză asparagină, serină, treonină, alanină, metionină, fenilalanină și leucină [39].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Planta este helio- și termofilă, conținutul în alcaloizi fiind influențat pozitiv de insolație și căldură. Conținutul maxim în reserpină se obține la expunere la lumină sau la insolație de 16 ore [40, 41]. Sporirea cantității alcaloizilor în zilele însorite s-a verificat prin metoda cu ^{14}C. S-a experimentat chiar obținerea reserpinei radioactive, prin menținerea plantei în atmosferă de CO_2 radioactiv, în vederea utilizării în experiențele de urmărire a metabolismului ei în organismul uman. Planta nu suportă temperaturi sub 5°C și necesită ploi abundente, în timpul verilor calde [42].

Solul lutos-argilos este cel mai potrivit pentru dezvoltarea plantei și pentru acumularea alcaloizilor. Conținutul cel mai mare în alcaloizi s-a găsit la plantele crescute pe un sol argilos, iar cel mai mic pe sol nisipos și humos [43].

Condițiile de climă și sol și deci proveniența plantei joacă un rol preponderent. Astfel, rădăcinile plantelor din India conțin 1,5—2%, iar a celor cultivate în Japonia, 3,2% alcaloizi totali [5, 6]. Condițiile pedoclimatice influențează nu numai conținutul în alcaloizi totali, ci și componența acestora. Astfel, în plantele crescute într-o zonă temperată din India, nu s-a găsit ajmalină, în schimb s-au pus în evidență mici canti-

Scanned with OKEN Scanner

tăţi a patru alcaloizi care nu se află în plantele crescute în regiuni cu climă caldă şi umedă [44].

Conţinutul în alcaloizi poate fi mărit şi prin procedee agrotehnice. Modul de înmulţire influenţează nu numai dezvoltarea plantei dar şi conţinutul ei în alcaloizi; prin înmulţire generativă s-a obţinut o producţie de rădăcini de trei ori mai mare, cu un conţinut în alcaloizi mărit faţă de înmulţirea vegetativă [45, 46].

Îndepărtarea florilor şi deci menţinerea plantei un timp mai îndelungat în faza vegetativă, a dus la o creştere în conţinutul de alcaloizi [2].

Un spor de alcaloizi poate fi obţinut şi prin aplicarea judicioasă a îngrăşămintelor [2]. În experienţe întreprinse cu *R. canescens* s-a constatat că prin administrarea de NH_4NO_3 în timpul perioadei de creştere se obţine un spor în alcaloizi de 16%, efectul cel mai bun înregistrîndu-se la 8—13 zile după aplicarea îngrăşămîntului. Prin stropirea plantelor cu o soluţie conţinînd macro- şi microelemente, se poate realiza un spor în alcaloizi de 30%, iar prin aplicarea de îngrăşăminte minerale complexe, de 47,6% [47].

Tratarea plantelor cu stimulatori de creştere favorizează acumularea de alcaloizi; prin stropire cu o soluţie 5 mg% 2,4-D s-a obţinut un spor în alcaloizi de 7—10%; concentraţia soluţiei în stimulator nu trebuie să depăşească o anumită limită, cantităţi prea mari de substanţă activă putînd acţiona ca ierbicid [2, 48].

Bibliografie

1. R. N. CHOPRA et al., *Chopra's Indigenous Drogs of India*, 1958, 398.
2. G. NATTKÄMPER, *Pharmazie*, 22, 281 (1967).
3. W. E. COURT et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, 10, 380 (1958).
4. A. DUTT et al., *Indian J. Pharm.*, 9, 54 (1947).
5. C. M. MATHUR şi S. P. SINGH, *Indian Forester*, 91, 239 (1965).
6. T. KAWATANI şi S. HEMMI, *Bull. Nat. Inst. Hyg. Sci.*, 80, 135 (1962).
7. R. H. F. MANSKE, „The Alkaloids", Academic Press, New York, vol. VIII, 1965, p. 287.
8. E. SCHLITTLER et al., *Helv. Chim. Acta*, 37, 1912 (1954); *Angew. Chem.*, 66, 386 (1954); *Experientia*, 10, 133 (1954).
9. A. HOFMANN, *Helv. Chim. Acta*, 37, 314, 849 (1954).
10. F. E. BADER et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3547 (1955); 78, 6417 (1956); *Experientia*, 10, 298 (1954).
11. A. CHATTERJEE şi S. BOSE, *Sci. Culture (Calcutta)*, 17, 139 (1951), *Experientia*, 10, 246 (1954).
12. R. GOUTAREL et al., *Helv. Chim. Acta.*, 40, 156 (1957); *Compt. Rend.*, 253, 2589 (1961).
13. G. HAHN şi W. SCHUCH, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 63, 1638 (1930).
14. J. MÜLLER et al., *Experientia*, 8, 338 (1952).
15. M. W. KLOHS et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2843 (1954); 77, 2241, 4048 (1955); *Chem. and Ind.*, 1954, 1264.
16. A. STOLL şi A. HOFMANN, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1143 (1953); *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 820 (1955).
17. N. NEUSS et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3234 (1954); 77, 4087 (1955).
18. J. W. HARRISON et al., *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, 44, 688 (1955).
19. R. R. PARIS şi H. MOYSE, „Matière Médicale", Masson, Paris, vol. III, 1971, p. 65.
20. S. LJUNGBERG, *Svensk Farm. Tidskr.*, 61, 305 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

21. D. BANES et al., *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **47**, 625 (1958).
22. S. SIDDIQUI şi R. H. SIDDIQUI, *J. Indian Chem. Soc.*, **8**, 667 (1931); **9**, 539 (1932); **12**, 37 (1935).
23. A. POPELAK et al., *Naturwiss.* **40**, 625 (1953).
24. H. KANEKO, *Yakugaku Zassi*, **80**, 1357, 1362, 1365, 1374, 1378, 1382, 1493 (1960).
25. I. HIROSHI et al., *Chem. Commun.*, **1972**, 871.
26. F. A. L. ANET et al., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1242.
27. S. BOSE, *Naturwiss.*, **42**, 71 (1955); *Sci. Culture (Calcutta)*, **18**, 98 (1952); **21**, 43 (1955); *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 47 (1954); **33**, 374 (1956).
28. K. BODENDORF şi H. EDER, *Naturwiss.* **40**, 342 (1953); *Chem. Ber.*, **87**, 818 (1954).
29. B. RAKSHIT, *Indian Pharmacist*, **9**, 226 (1954); **10**, 84 (1954).
30. A. CHATTERJEE şi S. TALAPATRA, *Naturwiss.*, **42**, 182 (1955).
31. O. MANCERA et al., *Naturwiss.*, **43**, 17 (1956).
32. B. P. GHOSH şi R. K. BASU, *Naturwiss.*, **42**, 130 (1955).
33. B. HAMPEL şi W. ROSENBERG, *Naturwiss.*, **49**, 395 (1962).
34. A. KHALEQUE et al., *Sci. Res. Dacca*, **6**, 162 (1969).
35. S. DURET şi R. PARIS, *Plant. Med. Phytothér.*, **4**, 158 (1970).
36. P. P. PILLAY şi P. GOPALAKRISHNAN, *Bull. Res. Inst. Univ. Kerala*, Ser. A, **6**, 14 (1959).
37. C. L. MADAN, *Planta Med.*, **15**, 118 (1967).
38. D. A. BOCHAROVA, *Rast. Resur.*, **2**, 513 (1966).
39. Y. NATH şi P. R. RAO, *Indian J. Pharm.*, **24**, 187 (1962).
40. Y. MIYAZAKI şi K. GODAISHI, *Bull. Nat. Inst. Hig. Sci.*, **80**, 146 (1962).
41. A. A. PIRINGER et al., *Amer. J. Bot.*, **45**, 323 (1958).
42. N. N. *Science (Washington)*, **124**, 480 (1956).
43. T. KAWATANI şi T. OHNO, *Bull. Nat. Inst. Hyg. Sci.*, **79**, 121 (1961).
44. S. SIDDIQUI, *J. Indian Chem. Soc.*, **16**, 421 (1939).
45. R. L. BADHWAR et al., *Indian J. Pharm.*, **18**, 170 (1956).
46. B. K. ABROL et al., *Indian J. Pharm.*, **18**, 169 (1956).
47. O. A. SHCHIGELSKII et al., *Rast. Resur.*, **9**, 560 (1973); **16**, 425 (1980).
48. M. P. BAJPAI şi V. N. SHARMA, *Indian J. Pharm.*, **18**, 199 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

RHEUM PALMATUM L. și RHEUM OFFICINALE Baill.

Numeroasele specii ale genului *Rheum* sînt cuprinse în mai multe secții care se deosebesc între ele atît prin unele caractere morfologice cît și prin compoziția chimică. Secția *Palmata,* cu frunze lobate, cuprinde numai două specii: *Rheum palmatum* L. și *Rheum officinale* Baill., cunoscute la noi sub numele de revent sau rabarbăr, singurele care dau drogul medicinal oficinal, *Radix Rhei* [1]. Ambele sînt plante ierboase, mari (2—2,5 m), vivace, originare din platoul central asiatic, Tibet și sud-estul R. P. Chineze, unde cresc la înălțimi de 2500—3000 m. Rădăcinile cu acțiune tonică, stomahică și purgativă, sînt cunoscute din antichitate, atît în regiunile de origine, cît și în Europa. Speciile au fost aclimatizate în diverse grădini botanice din Europa abia prin secolul al XVIII-lea și introduse mai tîrziu în cultură în Marea Britanie, U.R.S.S., Franța, apoi în R. F. Germania și R. D. Germană, Austria și mai recent în Olanda și România [2]. Numărul țărilor cultivatoare este însă restrîns, așa încît și azi drogul chinezesc predomină pe piața mondială. În Europa se cultivă mai ales *Rheum palmatum,* care crește mai rapid decît *Rheum officinale* [3, 4], iar pe de altă parte, spre deosebire de celelalte specii de *Rheum,* formează numai rareori hibrizi interspecifici, ceea ce permite păstrarea liniei pure [1, 5].

Rădăcinile care provin din R. P. Chineză, de la plante din flora spontană de 6—10 ani, sînt mundate de suber și parțial de parenchimul cortical. Cele provenite din culturile europene de la plante de 2—3 ani, sînt de obicei nemundate.

Din secția *Rhapontica, cu frunze întregi,* unele specii cum sînt *Rheum rhaponticum* L., *Rheum undulatum* L., *Rheum emodi* Wallich., precum și unii hibrizi, se cultivă în Europa ca plante ornamentale sau ca plante alimentare pentru pețiolul frunzelor, lung și cărnos. Rădăcinile lor cu acțiune purgativă slabă, se folosesc în medicina veterinară.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Rădăcinile

Substanțe anorganice. Conținutul în apă al rădăcinilor proaspete este de 66—67%. Rădăcinile uscate conțin în medie 6,90% cenușă (5,90—7,58%) [6]. Din cauza impurificării frecvente cu pămînt, se semnalează și valori pînă la 10—12% [7, 8, 9]. De aceea se ia în considerare mai ales cenușa insolubilă în acid clorhidric diluat, care nu trece de 1% [3]. Cenușa este bogată în $CaCO_3$ (pînă la 82%) și K_2CO_3 [10].

Compuşi organici. Componenţii principali cu acţiune purgativă sînt derivaţi antracenici, care se găsesc în plantă atît sub formă oxidată (antrachinone), cît şi sub formă redusă (antrone, antranoli) monomeri sau dimeri (diantrone) (vol. II, p. 812 şi 1222).

Conţinutul rădăcinilor în derivaţi antracenici totali, variază în limite largi: 1,5—9,8% p.u. [3, 11—16], în medie 5—6% [3, 14]; drogul de proveniență chinezească este mai bogat, conţine pînă la 10—11,7% [3], cel european în medie 2—3% [11]. În rădăcinile speciilor din secţia *Rhapontica* s-au găsit 1,80—4,80% derivaţi antracenici totali [3, 11].

Componenţa derivaţilor antracenici este foarte complexă, cuprinzînd reina, crisofanolul, fisciona, aloeemodina şi reumemodina sub formă liberă şi glicozidată [14, 17a, 18]. Sub formă liberă se găsesc în cantitate foarte mică, 0,10—0,40% [14], mai ales crisofanol/fiscionă [14].

Proporţia în care cele cinci antrachinone de bază se găsesc în plantă diferă de la o specie la alta şi chiar de la un individ la altul [14, 19]. În cadrul speciei *Rheum palmatum* s-au găsit unii indivizi bogaţi în reină, alţii în crisofanol, cele două antrachinone variind în sens contrar una faţă de cealaltă, astfel la indivizi cu 16—20% reină s-a găsit în medie 51% crisofanol, iar la cei cu 56—60% reină, numai 18% crisofanol. Conţinutul în emodină şi aloeemodină variază mai puţin [14].

Cele cinci antrachinone se găsesc mai ales sub formă glicozidică, din totalul cărora s-au izolat 8-mono-β-D-glucozida aloeemodinei, 1- sau 8-mono-β-D-glucozida crisofanolului (crisofaneină), 1- sau 8-mono-β-D-glucozida emodinei, 1- sau 8-mono-β-D-glucozida fiscionei (reocrizină, fiscionină), 8-mono-β-D-glucozida reinei, cîte o diglicozidă a aloeemodinei, crisofanolului, reinei, emodinei şi fiscionei [3, 16, 20—25], 3-β-D-glucozida aloeemodinei [25] şi 6-glucozida emodinei (glucoemodina) [26].

Din totalul derivaţilor antrachinonici, 40—60% se găsesc sub formă redusă, adică ca glicozide antronice şi antranolice [1], aproape exclusiv dimerice [3]; ele se întîlnesc mai ales în planta proaspătă şi mai mult în reventul chinezesc decît în cel european [16]. În timpul uscării, în prezenţa enzimelor, formele reduse se oxidează parţial [48]. În rădăcina proaspătă de *Rheum palmatum,* au putut fi identificate după hidroliză, următoarele homo- şi heterodiantrone: aloeemodin-diantrona, crisofanol-diantrona, emodin-diantrona, fiscion-diantrona, senidinele A şi B (homodiantrone ale reinei), senidinele C şi D (rein-aloeemodin-diantrone), reidina A (rein-emodin-diantrona), reidina B (rein-crisofanol-diantrona), reidina C (rein-fiscion-diantrona), palmidina A (emodin-aloeemodin-diantrona), palmidina B (crisofanol-aloeemodin-diantrona), palmidina C (crisofanol-emodin-diantrona), palmidina D (crisofanol-fiscion-diantrona) [3, 24, 27—29].

Au putut fi izolate unele din glicozidele acestor diantrone cum sînt cele ale senidinelor, adică senozidele A, B, C, D [16, 27, 30], E şi F [31], ultimele două fiind oxalaţi stereoizomeri ai senozidelor A şi B [31]. Senozidele, considerate a fi glicozidele diantronice cele mai active biologic [32, 33], reprezintă cantitatea cea mai mare din totalul de glicozide antracenice; în drog senidinele se găsesc în cantitate de 0,63—0,91%, iar reidinele în jur de 0,20—0,30% [16, 27].

Scanned with OKEN Scanner

Derivaţii antracenici sînt inegal repartizaţi în rădăcini [1, 19]. Conţinutul creşte de la vîrful spre baza rădăcinilor, cu variaţii mari (între 0,57 şi 4,00% p.u.); scoarţa rădăcinii conţine de asemenea derivaţi antracenici, dar în cazul ei nu se remarcă aceleaşi variaţii (2,5—3,5%) [1]. Rădăcinile laterale sînt mai bogate decît rădăcina principală. În rădăcina principală, conţinutul creşte de la vîrful ei pînă la aşa-zisul rizom (care este de fapt o combinaţie între rădăcină şi hipocotil), de unde începe să scadă şi este minim în dreptul coletului [1]. Ţesuturile superficiale ale rădăcinii fiind mai sărace în derivaţi antracenici, prin îndepărtarea lor, deci prin decojire, drogul se îmbogăţeşte în principii active (rădăcini nedecojite 2,85%, decojite 4,55%) [2].

Raportul între formele reduse şi oxidate variază de asemenea după localizarea lor, fiind mai mare în forme reduse de la baza rădăcinii spre vîrful ei (40—60%) [1, 19]. În ţesuturile tinere cantitatea formelor libere este mai mare decît în cele bătrîne [3, 19, 28]. Cantitatea de senozide este mai mare în rădăcini (0,60%) decît în rizom (0,46%) [16].

În rădăcinile speciilor din secţia *Rhapontica,* derivaţii antracenici diferă nu numai cantitativ ci şi calitativ. Numărul agliconilor este restrîns la 2—4 [23]. Mai frecvent se întîlnesc glicozide ale crisofanolului, fiscionei şi emodinei şi mai rar ale aloeemodinei sau reinei [18, 23]. În rădăcina de *Rheum undulatum* şi în general în reventul rapontic, nu s-au găsit senozide sau alte glicozide diantronice [16].

A doua grupă de compuşi care intervin în acţiunea farmacologică a drogului oficinal, o formează taninurile care se găsesc în cantitate de cam 15% [35]. Ele nu sînt hidrolizabile, cum s-a crezut multă vreme [20], ci aparţin taninurilor condensate [3, 34].

Din rădăcina de *Rheum palmatum* s-au mai izolat glucogalină [20, 34], (—)-catechină [36], (+)-catechină [20, 34], galat de (—)-epicatechină, acid galic [34]. Cercetările mai recente [34) n-au putut confirma prezenţa acizilor cinamic, *p*-cumaric şi a tetrarinei (Vol. II, p. 1182) [20]. În ultimul timp s-au izolat în schimb două glicozide fenolice, glucozida (4-hidroxifenil)-2-butanonei (0,003%) şi 4′-β-D-monoglucozida-3,5,4′- trihidroxistilbenului [37].

Speciile cele mai bogate (cantitativ şi calitativ) în polifenoli sînt *Rheum palmatum* şi *Rheum officinale,* care sînt şi cele mai bogate în derivaţi antracenici; speciile din secţia *Rhapontica,* sărace în derivaţi antracenici, sînt totodată sărace şi în polifenoli, inclusiv taninuri, unii compuşi, cum este glucogalina, putînd lipsi complet în unele din aceste specii [34]. Din unele specii ale secţiei *Rhapontica,* cum este *Rheum rhaponticum,* s-au izolat derivaţi ai acizilor ferulic, sinapic şi *p*-cumaric, precum şi derivaţi feruloidici cu structură complexă [38]. Caracteristic pentru speciile din secţia *Rhapontica* este raponticina (raponticozida) care se găseşte în rădăcini în cantitate de 3,2—5% [39, 40]; aceasta are acţiune uşor estrogenă şi totodată inhibă acţiunea purgativă a derivaţilor antracenici, ceea ce explică acţiunea purgativă slabă a reventului rapontic, chiar atunci cînd are un conţinut apreciabil de derivaţi antracenici [12, 41]. Raponticina prezintă în lumina ultravioletă o puternică fluorescenţă albastră, care poate servi la diferenţierea reventului rapontic de cel oficinal. Mai recent s-a izolat un alt derivat stilbenic, 3-hidroxi-5-(*p*-hidroxistiril)-fenilglucozida [42].

Scanned with OKEN Scanner

Prezența unui ulei eteric în reventul chinezesc a fost semnalată mai demult [43], dar abia în ultimul timp a fost amănunțit studiat; s-au separat circa 100 de componente, dintre care 43 au putut fi identificate, cele majore fiind ftalatul de diizobutil și acidul crisofanic [44].

Din rădăcina reventului rapontic s-a obținut prin antrenare cu vapori de apă, ulei eteric de consistență solidă 0,0041%, conținînd acid crisofanic [45], iar din rădăcina de *Rheum emodi* 0,05%, conținînd circa 30% eugenol și probabil metil-n-heptilcetonă [46].

Reventul chinezesc mai conține: 12—15% glucide, 11—17% mucilagii, pectine, amidon, urme de lipide, substanțe azotate, 1,15—6,29% rășină, enzime ca oxidaze, peroxidaze [10], citocromoxidaze [47], enzime termorezistente [48], fitoncide active mai ales față de *Staphylococcus aureus* [49].

Frunzele și tulpina

Substanțe anorganice. Frunzele, bogate în oxalat de calciu, conțin 7,93—18,2% p.u. cenușă [10]. Limbul frunzei de *Rheum palmatum* conține: 3,42% K, 1,0% Ca, 0,33% P, 0,28% Mg, 0,01% Na, 17,2 mg% Fe, 19,8 mg% Mn, 2,7 mg% Zn, 3,9 mg% B, 0,53 mg% Cu și 0,021 mg% Mo, iar pețiolul cantități în general mai mici: 3,60% K, 0,70% Ca, 0,25% P, 0,10% Mg, 0,022% Na, 10,8 mg% Fe, 7,5 mg% Mn, 1,6 mg% Zn, 3,2 mg% B, 0,31 mg% Cu și 0,048 mg% Mo [50].

În frunzele de *Rheum undulatum* din secția *Rhapontica* au fost găsite aceleași elemente, în cantități similare, cu excepție Fe, Mn și Zn, care apar, în special în limb, în cantități mai mari (35,2 mg%, 44,0 mg%, respectiv 10,5 mg%) [50].

Compuși organici. În partea aeriană a plantei sînt de asemenea prezenți derivați antracenici, dar în cantitate foarte mică. Frunzele de *Rheum palmatum* conțin 0,330—2,896% p.u. derivați antracenici în limb, 0,039—0,664% în pețiol și 0,22—0,93% în ohrea [1, 17]. Reprezentantul principal al derivaților antracenici este reumemodina, care este însoțită de crisofanol. Spre deosebire de rădăcini, în partea aeriană lipsește reina [51]. În limb derivații antracenici sînt inegal repartizați: nervurile conțin aproximativ de două ori mai multe antrachinone; în frunzele complet dezvoltate conținutul crește uniform de la baza pețiolului pînă la vîrful celor trei nervuri principale. Pe ansamblul plantei înflorite conținutul în derivați antracenici crește de la bază spre vîrf, fiind la internodul al 10—11-lea de circa 8—9 ori mai mare decît la primul. Fructele, în special cele coapte, sînt mai bogate în derivați antracenici decît florile [51].

Partea aeriană a plantei conține glicozide flavonice; în *Rheum palmatum* principală fiind quercitrina, ea este însoțită de rutină și hiperină (hiperozidă) [52]. În florile de *Rheum officinale,* recoltate în luna iulie, s-au găsit 1,3% p.u. rutină [53]. Florile de *Rheum rhaponticum* și *Rheum undulatum* conțin, de asemenea rutină, 0,61, respectiv 0,70% [53]. În sepalele florilor în boboc și în frunzele foarte tinere sînt prezente glicozide ale camferolului, care se transformă în decursul dezvoltării frunzelor, probabil sub acțiunea luminii, în glicozide ale quercetolului [54]. Frunzele acestor specii conțin și antociani [54], dintre care

Scanned with OKEN Scanner

3-glucozida cianidinei reprezintă 87%, iar 3-rutinozida cianidinei 13% [55—57].

Frunzele şi în special peţiolul frunzelor speciilor de *Rheum* sînt deosebit de bogate în acizi organici, cantitatea cărora diferă nu numai de la o specie la alta, dar chiar de la o varietate la alta [58, 59]. Predominanţi sînt acizii malic, oxalic şi citric, mai ales sub formă de săruri de K sau Ca. În peţiolul frunzelor de *Rheum palmatum,* s-au găsit 0,39—0,50% acid oxalic total, din care 0,23—0,32% solubil şi 0,16—0,22% insolubil, iar în cel al frunzelor de *Rheum officinale,* 3—4% acid malic ca sare de Ca [10].

Componenţa acizilor organici din frunze a fost mai temeinic studiată la speciile din secţia *Rhapontica,* peţiolul acestor frunze fiind comestibil. În peţiolul reventului comestibil predomină acidul malic, pe lîngă care se semnalează acizii oxalic, citric, acetic, succinic, lactic şi probabil fumaric. Proporţia între aceşti acizi variază în cadrul aceleiaşi varietăţi cultivate de la un individ la altul. S-a observat că acidul oxalic se acumulează cu preponderenţă în peţiol, circa jumătate din cantitate aflîndu-se sub formă insolubilă, probabil ca săruri de Ca şi Mg [60]. Sucul presat din peţiol conţine 0,3—0,4% acid oxalic, ceea ce reprezintă 61—76% din totalul acidului oxalic al plantei [59].

Frunzele mai conţin acid ascorbic, care variază de asemenea mult de la o varietate la alta (9,0—23,1 mg% p.u.), la fel variază şi glucidele (0,8—3,1%) [61]. În frunzele proaspete de *Rheum officinale* s-au găsit 6 mg% carotinoide, iar în tulpină 0,1 mg% [62, 63].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

În decursul perioadei de vegetaţie se produc variaţii mari în conţinutul de derivaţi antracenici al plantei. În rădăcini cantitatea lor creşte treptat, atingînd o valoare maximă în perioada înfloririi; în timpul fructificării cantitatea scade, pentru ca în septembrie-octombrie să înceapă din nou să crească şi să atingă al doilea maxim în timpul iernii [1]. Între conţinutul maxim din luna august şi cel din iarnă, nu s-au găsit diferenţe semnificative [13]. De aceea, în timp ce în Europa se recomandă recoltarea rădăcinilor toamna cît mai tîrziu, în Asia drogul se recoltează din flora spontană în lunile iulie-august [4]. După alţi autori, conţinutul absolut în derivaţi antracenici creşte în rădăcini odată cu dezvoltarea plantei şi atinge valoarea maximă la sfîrşitul vegetaţiei [17]. Conţinutul în derivaţi antracenici creşte şi cu vîrsta plantei; dacă în rădăcinile de 2 ani s-au găsit 3,52% p.u., cele de 5 ani au avut un conţinut de 4,38% derivaţi antracenici [16]; după unii autori, sporul ar avea loc numai pînă în anul 3—4 de vegetaţie, în anii următori nemaifiind semnificativ. În consecinţă ţinîndu-se seama şi de creşterea rădăcinilor în substanţă uscată, se recomandă recoltarea drogului la sfîrşitul anului trei de vegetaţie [17]. Dacă se ia însă drept criteriu de evaluare acţiunea purgativă determinată biologic, se constată că acţiunea cea mai puternică o prezintă rădăcinile plantelor de 5—6 ani, recoltate în perioada de înflorire [64].

În raportul dintre formele reduse şi oxidate ale antrachinonelor unii autori n-au observat variaţii dependente de anotimp [1], alţi autori

Scanned with OKEN Scanner

consideră însă, că în decursul perioadei de vegetație conținutul rădăcinilor în forme reduse variază între 30—55% din total [17] și că în timpul iernii formele reduse dispar aproape cu totul [65]. Conținutul în senozide, în schimb, scade cu vîrsta rădăcinilor: 1,04% în cele de 2 ani și numai 0,60% în cele de 5 ani [16].

În partea aeriană a plantei, derivații antracenici se formează mai tîrziu decît în rădăcini [1]. Embrionul semințelor conține o mică cantitate de crisofanol și reumemodină. După încolțire, în cotiledoane apare aloeemodină, care se menține pînă apar primele frunze, apoi dispare și reapare numai în fructe [51]. În stadiile tinere frunzele sînt lipsite practic de antrachinone; pe măsură ce se dezvoltă, se îmbogățesc în aceste principii active [1], conținutul sporind treptat pînă în luna august, în limbul frunzei de ex. de la 0,33 la 1,116% p.u., iar în pețiol de la 0,039 la 0,389% [17]. Derivații antracenici apar întîi în ohrea, apoi în frunze [1]. Conținutul crește și cu vîrsta plantei, dar numai pînă în al treilea an; dacă în anul doi de vegetație frunzele au avut în luna august un conținut de 1,116% în al treilea an, în aceeași lună, ele au atins 2,896%, dar în anul patru creșterea n-a mai fost semnificativă [17]. Raportul între formele oxidate și reduse este diferit în partea aeriană de cel din rădăcini. În frunzele tinere, formele reduse aproape lipsesc; odată cu dezvoltarea lor, crește și conținutul în forme reduse, fiind mai mare în ohrea (24%) decît în lamina frunzei (11%). Raportul între formele libere și glicozidate diferă de asemenea [1, 19].

Urmărindu-se acumularea polifenolilor în rădăcini și frunze în decursul perioadei de vegetație, s-a observat că se formează întîi acidul galic și (+)-catechina, care apar în a 6-a zi de la încolțire în rădăcini. În frunze, acidul galic se formează în ziua a 14-a, cînd în rădăcini apare și galatul de (—)-epicatechină. Glucogalina se identifică cu certitudine în rădăcini abia în a 30-a zi, de unde rezultă că acest component nu poate fi considerat precursor al taninurilor. (+)-Catechina, care precede întotdeauna galatul de epicatechină, este probabil precursorul acesteia, după transformarea prealabilă în (+)-epicatechină [34].

Aciditatea totală, acidul ascorbic, acidul oxalic solubil și insolubil, ca și glucidele solubile, variază de asemenea în decursul perioadei de vegetație [58]. Conținutul maxim în acid ascorbic al părții aeriene s-a găsit în timpul înfloririi, iar în oxalați în iulie-august [61]. După unii autori, în frunze conținutul în acid ascorbic și oxalați crește și descrește în paralel [66]; acidul oxalic sporește și cu vîrsta plantei [67].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Deși speciile de *Rheum* sînt originare din centrul Asiei, unde cresc la altitudini mari, introduse în cultură în Europa ele s-au aclimatizat și se dezvoltă bine chiar și în regiuni de șes [4]; totuși, reventul provenit din R. P. Chineză este mai bogat în principii active decît cel european [3]. Condițiile pedoclimatice influențează metabolismul plantei și acumularea anumitor componenți. Astfel, vremea uscată favorizează formarea acidului ascorbic și a glucidelor în partea aeriană a plantei, în timp ce timpul ploios este favorabil acumulării de acid oxalic [61].

Scanned with OKEN Scanner

Lumina joacă, de asemenea, rol în formarea şi acumularea unor principii active, favorizînd formarea flavonoidelor [54], precum şi acumularea acizilor malic şi citric în frunze [68]; acumularea acestor acizi este stimulată şi de concentraţia de CO_2 din aer (de la 0,015 la 0,03%). O lumină prea puternică şi o concentraţie de 6% CO_2 inhibă însă biosinteza acestor acizi [68].

Conţinutul în acid oxalic şi acid ascorbic din frunzele şi tulpina plantelor crescute sub folii de polietilenă este mai mic decît al plantelor din aer liber [67]. De remarcat că în timpul uscării materialului vegetal vitamina C dispare complet în 24 de ore [69].

Din experienţe întreprinse pentru stabilirea distanţei optime de semănat rezultă că spaţii diferite de nutriţie ale plantei (între 60 şi 100 cm) influenţează producţia de rădăcini, dar conţinutul în derivaţi antracenici nu este afectat semnificativ [70].

Planta avînd un sistem radicular puternic şi partea aeriană bine dezvoltată, are nevoie de multe substanţe nutritive; se recomandă cu deosebire îngrăşăminte cu P şi K. S-a observat însă influenţa negativă a îngrăşămintelor asupra conţinutului în antrachinone al rădăcinilor [4]. Îngrăşămintele azotate, în special KNO_3, determină o sporire a acidului oxalic în frunze şi tulpini [67].

Ameliorarea speciilor oficinale a stat în atenţia mai multor cercetători [4, 71]. Prin metoda selecţiei s-au ales taxoni de *Rheum palmatum* cu rădăcini bogate în senozide (0,43—1,45%) şi avînd un total de derivaţi antracenici de 5,63—6,87% [16]. Înmulţirea vegetativă asigurînd păstrarea caracterelor individuale, se recomandă de asemenea în lucrările de ameliorare [2].

Pentru reventul comestibil se aleg indivizi cu concentraţii mici de acid oxalic în peţiol [60].

Bibliografie

1. E. SCHRATZ, *Pharmazie*, **11**, 138 (1956); *Planta Med.*, **8**, 301 (1960).
2. A. MIHALEA şi V. CUCU, *Probleme agricole*, **15**, 53 (1963).
3. M. LUCKNER et al., *Pharmazie*, **19**, 748 (1964); **21**, 556 (1966).
4. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei- und Gewürzpflanzenbaues", Deutscher Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 589.
5. E. SCHRATZ et al., *Pharmazie*, **20**, 387 (1965).
6. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, *8*, 189 (1965).
7. J. A. MÜLLER, *Pharm. Zentralhalle*, **77**, 207 (1936).
8. W. PEYER şi F. DEMELIUS, *Süddtsch. Apotheker Ztg.*, **90**, 142 (1950).
9. L. W. WINKLER, *Pharm. Zentralhalle*, **73**, 616 (1932).
10. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1929, p. 267.
11. E. MAURIN, *Bull Soc. Pharmacol.*, **30**, 337 (1923).
12. H. AUTERHOFF, *Arzneim. Forsch.*, **3**, 23 (1953); *Planta Med.*, **1**, 106 (1953).
13. E. SCHRATZ şi H. TOMBERGS, *Arzneim. Forsch.*, **4**, 678 (1954).
14. E. SCHRATZ şi H. J. VETHACKE, *Planta Med.*, **6**, 44 (1958).
15. M. KARMAZIN et al., *Herba Hung.*, **5**, *2—3*, 131 (1966).
16. J. H. ZWAVING, *Planta Med.*, **13**, 474 (1965); **21**, 254 (1972); *Pharm. Weekbl.*, **109**, 1169 (1974).
17. A. S. ROMANOVA şi A. I. BANKOVSKII, a. *Med. Prom. SSSR*, **17**, *(3, 10, 12)* 13, 21, 29 (1963); b. **14**, 27 (1960); *Tr. Veses. Nauk-Issled. Inst. Lek. Armat. Rast.*, **15**, 504, 511 (1969).
18. F. J. SCHNELLE şi E. SCHRATZ, *Planta Med.*, **14**, 194 (1966).
19. F. H. L. VAN OS, *Ann. Pharm. Franc.*, **12**, 257 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

ROSMARINUS OFFICINALIS L.

Specia *Rosmarinus officinalis* L. *(Labiatae = Lamiaceae)* este un subarbust, veşnic verde, care creşte spontan în tot bazinul mediteranean mai ales în Spania, sudul Franţei, Italia, coasta Dalmată, Grecia, nordul Africii, unde se şi cultivă. În Europa centrală, în Marea Britanie şi în America de Nord este apreciată ca plantă ornamentală de grădină sau de interior. Se cunosc mai multe varietăţi, dintre care mai importante sînt var. *angustifolius* Guss, care se întîlneşte în sudul Franţei, Italia, Corsica, şi var. *latifolius* Beg. răspîndită în sudul Franţei, Italia şi în insulele din dreptul coastei Dalmate.

Frunzele *Folium Rosmarini* s-au bucurat în antichitate şi apoi în evul mediu de renumele unui drog cu multiple proprietăţi medicinale. Astăzi ele se utilizează în mai mică măsură pentru acţiunea lor colagogă-coleretică şi ca stimulente aromatice; sînt mai frecvent întrebuinţate drept condiment. Atît frunzele, cît şi toată partea aeriană ierboasă servesc la extragerea uleiului eteric, care cunoaşte o întrebuinţare mai largă în cosmetică şi parfumerie.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Frunzele şi herba

Substanţe anorganice. Umiditatea frunzelor proaspete este de 75—80%; cele uscate conţin 5,12—6,47% cenuşă [1], în care au fost găsite, pe lîngă elementele general întîlnite în frunze, 1,04—1,36 mg% Cu, urme pînă la 0,477 mg% Pb şi circa 0,3 mg% Zn [2].

Compuşi organici. Uleiul eteric, unul din principalii componenţi ai plantei, se extrage de obicei din herba, deşi cel obţinut numai din frunze este considerat de calitate mai bună, avînd un miros mai plăcut [3]. Planta proaspătă cedînd foarte puţin ulei eteric, acesta se extrage mai ales din planta uscată [3] care are însă alte proprietăţi fizico-chimice şi organoleptice decît cel din planta proaspătă [3, 4]. Pe de altă parte, uleiul variază în funcţie de condiţiile pedoclimatice şi de momentul recoltării prin constantele fizico-chimice (deviază lumina polarizată cînd spre dreapta cînd spre stînga, în limite largi de la —9°,33 la +29°), solubilitate şi componenţă chimică [3, 5].

Din frunze sau herba uscată se obţine 1—2% [3, 6—11], iar din produsul proaspăt 0,22—1,20% ulei eteric [3, 9, 12]. Florile conţin circa 1,4% p.u. ulei eteric [3].

În compoziţia uleiului eteric de diverse proveniente intră hidrocarburi terpenice ca: α-pinen, probabil amestec (+) şi (—) [3, 11, 13,

14, 15], β-pinen [14, 15], (±)-camfen, [3, 7, 11, 14], (+)-limonen [11, 14], dipenten [3, 15], mircen, *p*-cimen, cariofilen, humulen [15]. Prin extragerea uleiului eteric genuin din perii glandulari printr-o micrometodă specială s-au putut identifica în urme încă următoarele hidrocarburi terpenice: santen, α-tujen, fenchen, sabinen, Δ^3-caren, α- şi γ-terpinen, α- şi β-felandren şi *trans*-ocimen [49]. Uleiul eteric mai conţine alcooli ca: borneol [3, 9, 11, 13, 14, 15, 16a], α- şi β-terpineol [14, 15, 16a], terpinen-4-ol [15, 16a], linalool [11, 14, 15], verbenol [16a]; oxizi ca: 1,8-cineol [4, 7, 9, 14, 15, 17]; cetone, în primul rînd (+)- şi (—)-camfor [4, 7, 9, 11, 13, 14, 15, 16a] şi (+)-verbenonă [17, 18] şi de curînd octanonă-(3) [50]; unii alcooli se găsesc şi sub formă esterificată: acetat de bornil [3, 14, 15, 16a], valerianat de bornil [3], acetat de linalil [11].

Conţinutul uleiului eteric în diferiţii componenţi variază după proveniență, 1,8-cineolul între 17 şi 51% [3, 7, 9, 11, 13, 17], borneolul 2,5 şi 10% [3, 9, 11, 15], camforul 5,5 şi 17% [3, 7, 9, 13], α-pinenul 10,3 şi 22,7% [11, 15], esterii (exprimaţi în acetat de bornil) 1,0 şi 7,18% [3, 6, 9].

După componentul care predomină, se disting trei tipuri de ulei eteric de rosmarin: tipul cineol, care provine mai ales din Italia, Maroc şi Tunisia, tipul camfor-borneol, care se găseşte mai ales în Spania şi tipul α-pinen-verbenonă, originar din Corsica [19].

Un component caracteristic al frunzelor este depsida, formată din acid cafeic şi acid (+)-β-(3,4-dihidroxifenil)-α-lactic, numită acid rosmarinic (acid labiatenic), izolat pentru prima oară din această plantă [20], dar întîlnit apoi în numeroase alte specii de labiate; se găseşte în cantitate de 2—3,70% p.u. [20, 21]; după unii autori, ar contribui la acţiunea antioxidantă a drogului [21].

Frunzele conţin flavonoide libere sau glicozidate, mai ales derivaţi ai luteolinei şi apigeninei; s-au identificat flavonele libere: luteolină, diosmetină, 6-metoxiluteolină, 6-metoxiluteolin-7-metileter, gencvanină, gencvanin-4'-metileter, 6-metoxigencvanină, şi hispidulină [22, 23, 24a, 28a], precum şi glicozidele diosmină [25], 7-glucozida luteolinei [26], 7-glucozida 6-metoxiluteolinei [24a] şi 7-glucozida apigeninei [26].

Un alt component caracteristic este acidul carnosic, o diterpenoidă, derivat al feruginolului [27], considerat răspunzător de acţiunea antioxidantă a frunzelor, proprietate datorită prezenţei în moleculă a unei structuri pirocatechinice [28b]. Rosmaricina şi izorosmaricina, baze cu structură diterpenică [29, 30], s-au dovedit a fi artefacte care iau naştere din acid carnosic în timpul extracţiei în mediu alcalinizat cu amoniac; dacă alcalinizarea mediului se face cu Na_2CO_3, bazele nu se mai formează [29, 31].

Frunzele conţin o serie de triterpene, localizate în parte, în cuticulă. S-au identificat α- şi β-amirină [24b, 26], epi-α-amirină, betulină [24b], germanicol [26], precum şi acizi triterpenici ca acid ursolic (4,1%) [26, 32], 19α-hidroxiursolic, oleanolic (1,1%) [32], 2β-hidroxioleanolic [33] şi 3β-hidroxiursa-12,20(30)-dien-17-oic [33].

Cuticula frunzelor a fost amănunţit cercetată; ea conţine în primul rînd polimeri ai unor acizi graşi hidroxilaţi [34—36]; s-au separat 15 hidroxiacizi, din care s-au identificat 10, principalii fiind acizii 10,16-dihidroxihexadecanoic, 6,7,16-trihidroxihexadecanoic şi 9,10,18-trihidroxihe-

Scanned with OKEN Scanner

xadecanoic [35]; se admite că acidul linoleic se transformă prin metabolizare în acid 9,10,12,13,18-pentahidroxistearic [34]. În cuticulă se mai găsesc hidrocarburi, dintre care 97% sînt alcani şi 2,3% alchene alifatice şi ciclice [37]. Alcanii (C_{16}—C_{40}) aparţin în cea mai mare parte (84%) seriei normale, în care predomină cele cu 29, 31 şi 33 atomi de carbon, iar 16% sînt mono- şi poliramificaţi. Alchenele sînt de 5 tipuri, diferite prin poziţia dublei legături şi a ramificaţiilor [37]. Se mai semnalează în cuticulă pristan, squalen, steroide, triterpene şi sesquiterpenele humulen şi cariofilen [36, 37].

Frunzele mai conţin 8,4% tanin [38], 0,15% saponină neprecizată, acidă [39a], β-sitosterol [24b, 26], 33 mg% colină [40], acid glicolic, acid gliceric [39b], urme de acid nicotinic [41] şi 22 mg% p.u. vitamină C [42].

Rădăcinile. Conţin, ca şi cele ale altor labiate, chinone diterpenice, derivaţi ai roileanonei, ca 7α-hidroxiroileanonă (horminonă) şi 6,7-dehidroxiroileanonă, precum şi criptotanshinonă [43].

Seminţele. În constituţia uleiului gras din seminţe intră din totalul acizilor graşi: 8,9—11,7% palmitic, 3,0—3,8% stearic, 16,4—20,0% oleic, 53,5—64,0% linoleic şi 2,1—15,5% linolenic [47, 48].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Conţinutul în ulei eteric al frunzelor creşte începînd cu dezvoltarea lor pînă la valoarea maximă, atinsă în cele tinere (1—2% p.u.), apoi începe să scadă pînă la aprox. 0,5% în cele mature [16a,b]. Se modifică totodată reprezentarea cantitativă a componenţilor uleiului eteric; în timp ce conţinutul în camfor al frunzei întregi creşte, de ex. de la 2 la 18%, conţinutul în hidrocarburi terpenice scade [16b]. Raportul între cele două componente este diferit, după vîrstă şi localizarea în vîrful sau baza frunzei; la frunzele tinere diferenţele sînt abia sesizabile, dar la cele mature uleiul eteric din vîrful frunzei conţine cu circa 10% mai puţin camfor şi cu circa 10% mai multe hidrocarburi terpenice decît cel de la baza frunzei [16b]. Raportul între α-pinen, camfen şi β-pinen, variază de asemenea în decursul dezvoltării frunzelor; în faza de boboc predomină β-pinenul, apoi scade, pentru ca la deplina formare a frunzei, raportul între cei trei compuşi să fie 4 : 2 : 1, iar sabinenul, prezent în faza de boboc, dispare aproape complet în frunzele mature. Alte hidrocarburi terpenice, ca limonen, α- şi β-felandren, mircen, se menţin cam la acelaşi nivel în toate fazele de dezvoltare ale frunzei [46].

Unii autori recomandă extragerea uleiului după înflorire (iunie pînă în septembrie) [3], după alţi autori producţia cea mai bună de ulei eteric se obţine înainte de înflorire (martie—aprilie) [44], ambele metode dînd rezultate satisfăcătoare. [45].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Factorii pedoclimatici influenţează atît dezvoltarea plantei cît şi compoziţia ei chimică, îndeosebi conţinutul şi calitatea uleiului eteric [3, 45].

Îngrăşămintele minerale, bogate în K, sînt favorabile acumulării uleiului eteric [45].

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie, 8,* 189 (1965).
2. H. CZLONKOWSKA et al., *Herba Polon.,* **11,** 194 (1966).
3. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 2.
4. J. TUCAKOV, *Materiae Veget.,* **2,** 196 (1957).
5. E. GVOZDANOVIC, *Parfüm. Kosm.,* **35,** 52 (1954).
6. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. III, 1949, p. 698, 702—706.
7. G. PELLINI şi V. MORANI, *Ann Chim. Appl.,* **7,** 97 (1923).
8. G. VARIATI, *Riv. Ital. Essenze, Profumi,* **38,** 501 (1956).
9. D. LA FACE, *Riv. Ital. Essenze, Profumi,* **39,** 23 (1957).
10. J. G. DEL TANGO şi J. M. ZAPATA, *Farmacognosia,* **18,** 159 (1958).
11. B. G. SKRUBIS, *Flavour Ind.,* **3,** 566 (1972).
12. J. T. OCHOA, *Inst. Forest. Invest. Exp. Madrid,* **23,** 61 (1952).
13. B. N. RUTOWSKI et al., *Trudi Khim. Farm. Inst. Mosc., 11,* 59 (1925); *17,* 5 (1927).
14. J. CABO-TORRES et al., *Boll. Chem. Farm.,* **111,** 573 (1972).
15. G. SCHWENKER şi W. KLÖHN, *Arch. Pharm.,* **296,** 844 (1963).
16. K. E. RASMUSSEN et al., a. *Pharm. Weekbl.,* **107,** 277 309 (1972);b. *Sci. Pharm.,* **40,** 17, 20, 24, 286 (1972).
17. S. KOHLMUENZER, *Dissert. Pharm. Pharmacol.,* **12,** 143 (1960).
18. E. KLEINE şi W. ROJAHN, *Dragogo Rep., 11,* 235 (1966).
19. R. GRANGER et al., *Parfums, Cosmet. Savons, France,* **3,** 307 (1973).
20. M. L. SCARPATI şi G. ORIENTE, *Ricerca Sci.,* **28,** 2329 (1958); **30,** 255 (1960).
21. K. HERRMANN, *Z. Lebensm. Unters.,* **116,** 224 (1962).
22. L. BEZANGER-BEAUQUESNE şi N. GUILBERT, *Compt. Rend.,* **260,** 3202 (1965).
23. C. H. BRIESKORN şi H. MICHEL, *Tetrahedron Lett.,* **1968,** 3447.
24. C. H. BRIESKORN et al., a *Deut. Lebensm. Rundsch.,* **69,** 245 (1973); b. *Arch. Pharm.,* **285,** 290 (1952); **299,** 663 (1966).
25. V. PLOUVIER, *Compt. Rend. Ser. D.,* **269,** 646 (1969).
26. J. SENDRA et al., *Dissert. Pharm. Pharmacol.,* **21,** 185 (1969).
27. E. WENKERT et al., *J. Org. Chem.,* **30,** 2931 (1965).
28. C. H. BRIESKORN şi H. J. DOEMLING, a. *Arch. Pharm.,* **300,** 1042 (1967); b. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.,* **141,** 10 (1969).
29. L. D. YAKHONTOVA şi A. D. KUZUVKOV, *Zhur. Obshchei Khim.,* **33,** 308 (1963); *Khim. Prir. Soedin,* **3,** 140 (1967).
30. L. D. YAKHONTOVA şi M. ANISIMOVA, *Zhur. Obshchei Khim.,* **32,** 1337 (1962).
31. L. D. YAKHONTOVA et al., *Khim. Prir. Soedin,* **7,** 416 (1971).
32. C. H. BRIESKORN şi M. BRINER, *Pharm. Acta Helv.,* **28,** 141 (1953).
33. C. H. BRIESKORN şi G. ZWEYROHN, *Pharmazie,* **25,** 488 (1970).
34. R. CROTEAU şi P. E. KOLATTKUDY, *Arch. Biochem. Biophys.,* **162,** 458 (1974).
35. C. H. BRIESKORN şi L. KABELITZ, *Phytochemistry,* **10,** 3195 (1971).
36. C. H. BRIESKORN, *Wiss. Veröff. Deut. Ges. Ernähr.,* **24,** 66 (1973).
37. C. H. BRIESKORN şi K. R. BECK, *Phytochemistry,* **9,** 1633 (1970).
38. H. VOLLMER, *Arch. Exp. Path. Pharmacol.,* **176,** 207 (1934).
39. J. BALANSARD, a. *Bull. Sci. Pharmacol.,* **43,** 148 (1936); b. *Prod. Pharm.,* **7,** 457 (1952).
40. K. YOSHIMURA şi G. TRIER, *Z. Physiol. Chem.,* **77,** 290 (1912).
41. F. ROLLERI, *Arch. Pharm.,* **281,** 121 (1943).
42. W. DROESE şi H. BRAMSEL, „Vitamintabellen", Leipzig, 1943, p. 34.
43. C. H. BRIESKORN şi L. BUCHBERGER, *Planta Med.,* **24,** 190 (1973).
44. L. TRABAUD, *Ind. Parfum.,* **3,** 139 (1948).
45. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei- und Gewürzpflanzenbaues", Deut. Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 610.
46. J. KARLSEN şi A. BAERHEIM-SVENDSEN, *Planta Med.,* **16,** 95 (1968).
47. G. V. NOVIŢKAYA şi V. I. KRISTOVA, *Rast. Resur.,* **7,** 32 (1971).
48. J. M. HAGEMANN et al., *Lipids,* **2,** 371 (1967).
49. A. BAERHEIM-SVENDSEN şi J. KARLSEN, *Planta Med.,* **14,** 376 (1966).
50. A. KOEDAM şi M. J. M. GIJBELS, *Z. Naturforsch.,* **33c,** 144 (1978).

Scanned with OKEN Scanner

SALVIA OFFICINALIS L.

Specia *Salvia officinalis* L. (*Labiatae* = *Lamiaceae*) este un subarbust originar din sud-estul Europei (Dalmația pînă în Macedonia), răspîndit și cultivat în toată regiunea mediteraneană, Spania, Franța, Italia, Iugoslavia, Grecia, precum și în Europa centrală, în Marea Britanie, S.U.A., ca plantă medicinală, condimentară și meliferă. La noi se cunoaște sub numele de salvie sau jaleș.

Se cunosc mai multe subspecii și forme, care diferă între ele prin mărimea și forma frunzelor (mai lată sau mai îngustă), prin abundența perilor de pe frunze și prin culoarea florilor. Cele mai frecvent întîlnite și cultivate sînt: ssp. *lavandulifolia* Gams., ssp. *minor* (Gmelin) Gams., cu formele *auriculata* (Mill.) Vis., *albiflora, rubriflora* și *purpurascens* Alef. și ssp.*major* Gams., cu forma *crispa* Alef.

Ca plantă medicinală specia este cunoscută și utilizată din antichitate, cînd era considerată un panaceu universal. Frunzele *Folia Salviae* au proprietăți tonice, coleretice, stomahice; extern se întrebuințează frecvent în inflamații bucale și hemoragii gingivale. Uleiul eteric, care se extrage prin antrenare cu vapori de apă din frunze sau partea aeriană ierboasă, găsește utilizare în parfumerie.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele

Substanțe anorganice. Frunzele proaspete conțin 75—80% apă, cele uscate 5,56—11,46% cenușă [1, 2, 3] și 0,26—0,37% insolubilă în acid clorhidric diluat [1], iar ca elemente: 2,0% K, 1,4% Ca, 0,24% P, 0,32% Mg, 0,004% Na, 56,5 mg% Fe, 6,3 mg% Mn, 2,8 mg% Zn, 2,3 mg% B, 0,89 mg% Cu și 0,071 mg% Mo [4]. A fost găsit potasiu sub formă de azotat 0,4% [5a].

Compuși organici. Salvia conține ulei eteric în toate părțile ei, fiind o plantă aromată. Cantitatea de ulei eteric variază destul de mult după proveniență, varietate botanică, condiții pedoclimatice și perioadă de vegetație; în frunzele uscate s-au găsit 0,385—2,54% [1, 2, 6—12], iar în cele proaspete circa 0,38% [6, 13]. După unii autori, frunzele plantelor sterile ar fi mai bogate în ulei eteric decît cele ale plantelor fertile din aceeași cultură [2]. Constantele fizico-chimice, ca de exemplu absorbția luminii polarizate, ca și compoziția chimică a uleiului eteric variază de asemenea cu proveniența. În general s-au găsit în uleiul eteric:

hidrocarburi terpenice: (+)-α-pinen [8, 14—17], β-pinen [14, 16, 17], camfen, mircen, α-terpinen, γ-terpinen, limonen, *cis*-ocimen,

Scanned with OKEN Scanner

trans-ocimen, *trans*-alloocimen, *p*-cimen, terpinolen [16], α-tujen [16, 18], (+)-tujan (salven) [8, 19], Δ^3-caren, triciclen [18], α-cubeben, β-copaen, β-bourbonen, α-gurjunen, cariofilen, izocariofilen, α-maalien, aromadendren, alloaromadendren, α-humulen, δ-cadinen, γ-cadinen, calamenen [16], *cis*-2-metil-3-metilenhepten(5) [16, 18], *trans*-2-metil-3-metilenhepten(5), α-p-dimetilstiren [16];

compuşi oxigenaţi: borneol [2, 8, 14, 16, 17, 20], terpineol [16, 21], linalool [16, 17], terpinenol-(4), *p*-cimen-8-ol, sabinol [16], viridiflorol [18], 1,8-cineol [2, 8, 14—17, 20], cariofilenoxid [16], (—)-α-tujonă [2, 15, 16], (+)-β-tujonă [8, 16], (+)-camfor [8, 14, 16], (±)-camfor [8], aldehidă acetică, aldehidă izovalerianică [22], *trans*-hexen-3-al [16], acetat de bornil [2, 14, 16, 17, 20], acetat de linalil [14, 17], acetat de sabinil, izovalerianat de metil [16].

Tujona este considerată componentul principal al uleiului eteric, dar cantitatea variază, după proveniență, în limite largi. Uleiul eteric din Dalmaţia este considerat cel mai bogat în tujonă 22—61,2% [8, 17, 23]; cel provenit din Bulgaria conţine circa 43% [6], din Italia 31,5% [20], dar într-un ulei eteric provenit din Spania nu s-a găsit deloc tujonă [18]. La fel variază şi conţinutul de alcooli exprimaţi în borneol (2—16%) [6—8, 17, 20] sau în esteri, exprimaţi în acetat de bornil (1,6—6,53%) [2, 6—8, 17, 20].

În general se consideră că uleiul eteric de *S. officinalis,* în comparaţie cu uleiul eteric al altor specii de *Salvia*, conţine 35% hidrocarburi terpenice şi sesquiterpenice, 50% cetone, 12% alcooli şi 3% esteri [24].

În afară de terpenoidele din uleiul eteric, planta conţine di- şi triterpene. Picrosalvina (carnosol), o lactonă diterpenică cu gust amar, caracteristică pentru genul *Salvia,* se găseşte în cantitate de circa 1,8% [25, 26b, 27]; ea a putut fi transformată în simonelită, o terpenoidă fosilă [28]. S-a mai găsit pristan, o hidrocarbură diterpenică [76]. Dintre triterpenoide s-au izolat acizii α- şi β-ursolic (1,27—2,10%) [29—32, 77], α- şi β-oleanolic (0,2—0,5%) [26a, 32], germanicol (4,3 mg%) [33], α- şi β-amirină, betulină, acid pomolic, acid crategolic, acid 3-epi-oleanolic şi alţi derivaţi ai acizilor oleanolic şi ursolic (0,10—0,32 mg%) [76].

Frunzele conţin şi steroli, mai ales β-sitosterol (0,24%) şi stigmasterol [34, 76], precum şi 0,31% compuşi parafinici, între care predomină n-triacontanul [35].

Flavonele găsite în cantitate de 1,66—1,92% p.u. [36], sînt reprezentate prin derivaţi de luteolină şi apigenină liberi sau glicozidaţi ca: luteolină, 6-metoxiluteolină, 7-metileterul luteolinei, 7-metileterul 6-metoxiluteolinei, hispidulină, cinarozidă, apigenină, gencvanină şi 6-metoxigencvanină [36, 37]. Nu s-a găsit salvigenină, ca în alte specii de *Salvia,* ci doar cantităţi foarte mici (0,25 mg%) de 5-metoxisalvigenină [76].

Frunzele sînt relativ bogate în taninuri, de natură condensată, 2—13,70% p.u. [5, 10, 38, 39, 40b], care se transformă în timpul uscării şi conservării lor în flobafene [41]. S-au mai izolat acid rosmarinic (acid labiatenic) circa 2%, precum şi acizii cafeic, clorogenic, *p*-cumaric şi ferulic [40b], de asemenea şi acizii fumaric (0,11%) [5b], glicolic şi gliceric [42].

Scanned with OKEN Scanner

S-au găsit în frunze o serie de vitamine, ca vitamina B_1 [43] acid nicotinic (0,012% p.u.) [44] şi vitamina C, 27—88 mg% p.p., respectiv 82—423 mg% p.u. [45], precum şi enzime ca fenolaze, peroxidaze [40a], oxidoreductaze [46] şi biciclic-monoterpenol-dehidrogenază [47].

Frunzele mai conţin circa 5% răşină [7, 48], 3,06% lipide [35], glucide, în primul rînd glucoză (1,7%) [5], o saponină (0,15%) [5a, 42], un compus cu acţiune estrogenă neidentificat [49, 50] şi un fitoncid cu acţiune bactericidă [51].

Herba. Este recoltată uneori în locul frunzelor, mai ales pentru extragerea uleiului eteric; în stare proaspătă conţine circa 0,33% [6], uscată 0,6—1,98% ulei eteric [2, 9, 10]. Tulpinile sînt sărace în ulei eteric, 0,07—0,18% p.u. [2], după unii autori 0,60% [12]; s-au mai găsit în tulpini 1% acizi terpenici, ursolic şi oleanolic [29, 34], precum şi 1,22% p.u. β-sitosterol [34].

Florile. Sînt relativ bogate în ulei eteric, conţinutul fiind de circa 1% p.u. [2]. Din florile uscate s-au izolat doi compuşi (probabil picrosalvina şi un monometil derivat al ei) cu acţiune semnificativ antimicrobiană faţă de *Staphylococcus aureus* [75]. Ele conţin şi acizi triterpenici, localizaţi mai ales în caliciu (0,38%); corola conţine numai urme [29]. Florile conţin cam tot atîta acid ursolic ca şi frunzele, dar mult mai puţin acid oleanolic [34]. β-Sitosterolul este de asemenea prezent [34]. În florile de culoare roşietică s-au identificat o serie de antociani ca delfină, cianină, pelargonină, 3,5-diglucozida malonildelfinidinei, 3,5-diglucozida *p*-cumaroildelfinidinei, 3,5-diglucozida *p*-cumaroilcianidinei şi 3,5-diglucozida *p*-cumaroilpelargonidinei [52].

Fructele şi seminţele. Fructele sînt nucule mici de 2—3 mm în diametru, care se denumesc uneori impropriu seminţe. Ele conţin circa 10% mucilagii, localizate în celulele peretelui epicarpului [74], care dau prin hidroliză glucoză, xiloză şi acid D-galacturonic [53]. Dintre oligoglucide s-au identificat rafinoza [54] şi planteoza [55]. Din fracţiunea proteică a fost izolată o glicoproteină solubilă în apă, a cărei parte proteică (12,54%) constă din 30,5% acizi monoamino-monocarboxilici, 30% acizi monoamino-dicarboxilici (acid asparagic) şi 28,9% aminoacizi bazici, iar partea glucidică din glucoză, manoză şi acetilglucozamină în raportul 2:1:1; cele două fracţiuni sînt legate între ele printr-o legătură N-C-glicozidică [56]. Seminţele conţin circa 3% globulină cristalizabilă, formată din acid α- (+)-aminobutiric, alanină şi izoleucină [56].

În constituţia lipidelor localizate în mezocarp [74] intră mai ales acizii graşi nesaturaţi, oleic, linoleic şi linolenic (84—90% din total), acizii saturaţi fiind reprezentaţi prin acizii palmitic şi stearic [57, 58].

Din nesaponificabilul fracţiunii lipidice s-au izolat α- şi β-amirină, fitosteroli (mai ales β-sitosterol), o trihidroxiterpenă şi o mică cantitate de squalen. β-Sitosterolul se găseşte sub formă glucozidică. După hidroliză s-a pus în evidenţă şi arabinoză şi un aglicon aciclic nesaturat [59].

În mezocarpul fructului au fost localizate histochimic terpenoide (geraniol, linalool, acetat de linalil, tujonă, acid terpenic), probabil precursori biogenetici ai terpenoidelor din uleiul eteric al plantei [74].

Scanned with OKEN Scanner

Rădăcinile. Conţin chinone diterpenice (fenantrenice) caracteristice pentru genul *Salvia,* şi anume roileanonă, 7-α-acetoxiroileanonă şi 6,7-dihidroxiroileanonă [60, 61]. Dintre glucide s-au identificat rafinoză şi stahioză [54].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Conţinutul în ulei eteric al plantei creşte pe măsură ce ea se dezvoltă, atinge un maxim, apoi scade; în privinţa perioadei în care se situează maximul, rezultatele cercetărilor nu sînt concludente. După unii autori, în frunze cantitatea maximă de ulei eteric se găseşte înainte de înflorire (1,14—2,28% uneori 2,47%) [2, 7, 62]; după alţi autori, maximul se situează în timpul înfloririi, de la îmbobocire pînă la deplina înflorire, cînd creşte de la 1,17 la 1,98%, pentru a scădea brusc la 0,88% după ofilirea florilor [9]; alte cercetări indică un minim în timpul înfloririi şi un maxim în timpul fructificării [10]. Se recomandă, în general, recoltarea frunzelor înaintea sau la începutul înfloririi [12].

În cadrul variaţiei diurne conţinutul în ulei eteric creşte începînd cu orele de dimineaţă, atinge un maxim între 12 şi 16, apoi scade, devenind minim între orele 23 şi orele dimineţii. Diferenţa între conţinutul maxim şi minim poate fi de ordinul a 34—45% [2, 63]; în consecinţă se recomandă ca recoltarea să se facă imediat după masă [2].

Frunzele tinere sînt mai bogate în ulei eteric decît cele mature [2]; pe măsură ce acestea se dezvoltă, conţinutul în ulei eteric scade [64, 65]. Frunzele de pe tulpina principală sînt mai sărace în ulei eteric decît cele de pe tulpinile laterale [65]. Frunzele din primul an de vegetaţie nu ating conţinutul în ulei eteric al celor din anii următori [12].

În timpul ontogenezei variază nu numai cantitatea uleiului eteric, ci şi raportul între diverşii componenţi. În plantulele tinere uleiul eteric conţine circa 90% hidrocarburi terpenice [66, 67]. Cu dezvoltarea plantei compuşii oxigenaţi sporesc în detrimentul hidrocarburilor terpenice [66]. Alcoolii monoterpenici apar în primele două săptămîni [68]. Cu dezvoltarea frunzelor creşte rapid conţinutul în tujonă şi camfor, cel în borneol şi β-terpineol rămînînd practic constant; cînd frunzele au atins mărimea maximă, hidrocarburile monoterpenice cresc din nou şi scade puţin conţinutul în tujonă [67]. În anul al doilea de vegetaţie se observă o creştere semnificativă a cantităţii de β-pinen, cariofilen şi humulen şi o scădere concomitentă a celei de tujonă şi camfor [66].

Conţinutul taninului din frunze şi herba variază paralel cu cel în ulei eteric [10].

Acizii triterpenici sporesc de la începutul perioadei de vegetaţie (1,2% în luna iunie) pînă la sfîrşitul ei (4,5% în luna septembrie) [26a]. Raportul între acidul oleanolic şi acidul ursolic se modifică în timpul ontogenezei; în plantule s-au găsit 42,8% din totalul acizilor terpenici, acid oleanolic şi 57,2% acid ursolic, cel din urmă sporind în primele patru săptămîni pînă la 68,5% în detrimentul primului, raportul menţinîndu-se apoi tot timpul vegetaţiei [66].

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Insolaţia şi căldura influenţează favorabil acumularea uleiului eteric. Plantele crescute în zi lumină lungă (18 ore) au fost mai bogate în ulei eteric decît cele de zi lumină scurtă (12 ore) [66]. Experienţe conduse în decursul unei întregi perioade de vegetaţie cu plante crescute la soare şi altele la semiumbră, au arătat că semiumbra provoacă mărirea suprafeţei frunzelor, o densitate mai mică a glandelor oleifere, totuşi un conţinut procentual în ulei eteric uşor sporit; explicaţia ar fi o rată de evaporare mai mare la plantele crescute în soare [69]. Producţia absolută de ulei eteric n-a depăşit pe aceea a plantelor însorite, cu tot conţinutul procentual ceva mai mare al plantelor semiumbrite [11, 69].

Căldura este corelată pozitiv cu acumularea de ulei eteric [65, 70]. S-a constatat că frunzele plantelor crescute la 18°C au de două ori mai mult ulei eteric decît a celor crescute la numai 12—15°C [65, 66]. Frunzele recoltate vara tîrziu au un conţinut aproape dublu faţă de frunzele recoltate în mai-iunie [65]. Căldura şi lumina influenţează însă invers acumularea acizilor triterpenici, cantitatea lor sporind la zi-lumină mai scurtă şi temperatură mai joasă (12 ore şi 15°) [66].

Condiţiile climatice generale influenţează acumularea uleiului eteric; în Iugoslavia s-a observat că plantele crescute în condiţii de climă continentală sînt mai sărace în ulei eteric decît cele crescute în climă de coastă marină [71].

O umiditate potrivită a solului este favorabilă formării uleiului eteric; umiditatea de 60% din capacitatea solului determină un conţinut mărit în ulei eteric (asigurat statistic) faţă de acela al plantelor crescute în sol cu numai 30% umiditate [70].

Condiţiile de climă şi sezon influenţează şi conţinutul uleiului eteric în diferiţii componenţi. S-a constatat astfel că uleiul eteric din drogul recoltat în lunile de iarnă (acolo unde clima permite), este mai bogat în tujonă şi camfor decît cel din drogul recoltat vara. Uleiul eteric din herba înflorită recoltată iarna conţine 20—32% cetone, iar din cea recoltată vara numai 5—10%; cineolul, în schimb, este mai abundent în uleiul eteric de vară (32—35%) decît în cel de iarnă (13—20%) [20].

Urmărindu-se influenţa distanţei de semănat asupra conţinutului în ulei eteric s-a constatat că producţia de frunze scade cu cît distanţa între plante este mai mare, dar conţinutul procentual în ulei eteric rămîne nemodificat [72].

Gunoiul de grajd şi compostul influenţează negativ acumularea uleiului eteric [12].

Există indicaţii că suplimentarea îngrăşămintelor cu K_2SO_4 măreşte rezistenţa plantei la îngheţ, faţă de care este foarte sensibilă [12]. S-a afirmat că prezenţa urzicilor în imediata apropiere a salviei ar avea o influenţă favorabilă asupra acumulării de ulei eteric [73].

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. N. VERNAZZA, *Acta Pharm. Jugoslav.*, 9, 3 (1959).
2. J. TUCAKOV, *Ann. Pharm. Franc.*, **10**, 428 (1952); **11**, 350 (1953); *Materiae Vegetab.*, **2**, 195 (1957).
3. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, *8*, 189 (1965).
4. G. RÁCZ et al., *Herba Hung.*, **17**, *2*, 43 (1978).
5. C. H. BRIESKORN, a. *Apoth. Ztg.*, **61**, 82 (1949); *Pharm. Acta Helv.*, **24**, 52 (1949); b. *Pharm. Zentralhalle*, **88**, 104 (1949).
6. V. M. STAIKOV şi G. D. ZOLOTOVITZ, *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **41**, 349 (1959).
7. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. III, 1949, p. 714, 723.
8. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Academie Verlag Berlin, vol. VII, 1961, p. 106.
9. Z. BLAZEK şi A. SUCHAR, *Pharmazie*, **11**, 671 (1956).
10. J. KOLODZEIJSKI et al., *Acta Polon. Pharm.*, **20**, 269 (1963).
11. E. F. HEEGER et al., *Pharmazie*, **2**, 274 (1947).
12. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei- und Gewürzpflanzenbaues", Deut. Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 626.
13. D. LA FACE, *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **39**, 24 (1957).
14. C. H. BRIESKORN şi E. WENGER, *Arch. Pharm.*, **293**, 21 (1960).
15. O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.*, **252**, 103 (1899); **336**, 270 (1904).
16. B. M. LAWRENCE et al., *Parf. Cosmet. Savons France*, **1**, 256 (1971).
17. R. IVANIC şi K. SAVIN, *Planta Med.*, **30**, 25 (1976).
18. C. H. BRIESKORN şi S. DALFERTH, *Liebigs Ann. Chem.*, **676**, 171 (1964); Kongr. Pharmaz. Wiss, Münster (1963), 1964, p. 341.
19. H. SEYLER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **35**, 550 (1902).
20. V. MORANI, *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **10**, 99, 125 (1928).
21. G. VERZAR-PETRI şi M. THEN, *Herba Hung.*, **13**, *3*, 51 (1974).
22. L. PEYRON, *France Parfums*, **2**, 41 (1959).
23. A. DAMJANIC et al., *Farm. Glasnik*, **30**, 341 (1974).
24. R. SALGUES, *Bull. Soc. Pharm. Marseille*, **8**, 201 (1959).
25. C. H. BRIESKORN şi A. FUCHS, *Chem. Ber.*, **95**, 3034 (1962).
26. C. H. BRIESKORN et al., a. *Arch. Pharm.*, **286**, 501 (1953); b. *Dtsch. Apoth. Ztg.*, **98**, 651 (1958); *J. Org. Chem.*, **29**, 2293 (1964).
27. H. LINDE, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1234 (1964).
28. E. GHIGI et al., *Ann. Chim. (Ital.)*, **59**, 510 (1969).
29. C. H. BRIESKORN şi L. SCHLUMPRECHT, *Arch. Pharm.*, **284**, 239 (1951).
30. J. LE MEN şi H. POURRAT, *Ann. Pharm. Franc.*, **10**, 349 (1952); **11**, 190 (1953).
31. C. H. BRIESKORN şi R. WESKAMP, *Pharm. Acta Helv.*, **35**, 183 (1960).
32. C. H. BRIESKORN şi K. H. EBERHARDT, *Arch. Pharm.*, **286**, 124 (1953).
33. C. H. BRIESKORN şi W. POLONIUS, *Pharmazie*, **17**, 705 (1962).
34. H. J. NICHOLAS, *J. Pharm. Sci.*, **50**, 645 (1961).
35. G. LOSSNER, *Pharmazie*, **20**, 224 (1965).
36. N. Z. SAGDULLAEVA şi R. L. KHAZANOVICI, *Med. Zhur. Uzbek.*, **11**, 17 (1972).
37. C. H. BRIESKORN şi W. BIECHELE, *Arch. Pharm.*, **304**, 557 (1971).
38. H. WOLLMER, *Arch. Exp. Path. Pharmacol.*, **176**, 212 (1934).
39. B. HESSE, *Pharmazie*, **2**, 282 (1947).
40. K. HERRMANN, *Pharmazie*, *a.* **8**, 853 (1953); b. **11**, 356 (1956); **13**, 266 (1958); *Arch. Pharm.*, **293**, 1043 (1960); *Z. Lebesm. Unters. Forsch.*, **116**, 224 (1962).
41. D. MURKO et al., *Planta Med.*, **25**, 295 (1974).
42. J. BALANSARD, *Bull. Sci. Pharm.*, **43**, 148 (1936); *Prod. Pharm.*, 7, 457 (1952).
43. A. S. CHAIKELIS, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **35**, 344 (1946).
44. F. ROLLERI, *Arch. Pharm.*, **281**, 118 (1943).
45. E. GUENTHER et al., *Pharmazie*, **7**, 24 (1952).
46. O. L. GAMBORG et al., *Phytochemistry*, **1**, 159 (1962).
47. R. CROTEAU şi F. KARP, *Arch. Biochem. Biophys.*, **188**, 182 (1978).

Scanned with OKEN Scanner

48. H. J. WALTHER, *Pharmazie*, **13**, 647 (1958).
49. S. KROSZCYNSKI şi M. BYCHOWSKA, *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **130**, 570 (1939).
50. H. LECLERC, *Rev. Phytothér.*, **6**, 151 (1942).
51. L. I. ROSENFELD şi R. L. CHAZANOVICI, *Aptecin. Delo*, **7**, 22 (1960).
52. M. SHIBATA et al., *Botan. Mag. Tokyo*, **79**, 537 (1966).
53. E. DOMBROWICZ şi B. BRODA, *Farm. Polon.*, **29**, 163 (1973).
54. K. TÄUFEL et al., *Planta*, **58**, 127 (1962).
55. D. FRENCH et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **85**, 471 (1959).
56. C. H. BRIESKORN şi J. GLASZ, *Naturwiss.*, **51**, 216 (1964); *Pharmazie*, **20**, 382 (1965); *Arch. Pharm.*, **299**, 67 (1966).
57. N. RAMAZANOVA et al., *Uz. SSR Fanlar Akad. Dokl., Dokl., A. N. Ur. SSR*, *10*, 43 (1973).
58. J. M. HAGEMANN et al., *Lipids*, **2**, 371 (1967).
59. C. H. BRIESKORN şi G. GROSSEKETTLER, *Arch. Pharm.*, **297**, 456 (1964).
60. A. PATUDIN et al., *Planta Med.*, **26**, 201 (1974).
61. C. H. BRIESKORN şi L. BUCHBERGER, *Planta Med.*, **24**, 190 (1973).
62. W. J. HANSON şi G. M. HOCKING, *Econ. Bot.*, **11**, 64 (1957).
63. R. SCHIB, *Pharm. Acta Helv.*, **33**, 32 (1958).
64. B. ADAMCZEWSKI, *Biull. Naukowy*, **1**, 152 (1955).
65. B. BORKOWSKI şi H. REZLER, *Farm. Polska*, **11**, 194 (1953); *Acta Polon. Pharm.*, **12**, 39 (1955).
66. C. H. BRIESKORN şi J. MELCHIOR, *Arch. Pharm.*, **302**, 921 (1969).
67. K. E. RASMUSSEN et al., *Sci. Pharm.*, **39**, 159 (1971).
68. M. THEN, *Acta Pharm. Hung.*, **44**, (Suppl.) 91 (1974).
69. H. BODE, *Heil-u. Gewürzpflanzen*, **19**, 33 (1940).
70. H. SCHRÖDER, *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe*, **12**, 423 (1963).
71. I. SUGAR et al., *Farm. Glasnik*, **28**, 35 (1972).
72. O. DAFERT şi J. MAUERER, *Heil-u. Gewürzpflanzen*, **6**, 92 (1923).
73. ÖHNINGER, *Neuleben*, **15**, 36 (1941).
74. M. THEN şi S. SÁRKÁNY, *Herba Hung.*, **12**, *1—2*, 11 (1974).
75. V. N. DOBRYNIN et al., *Khim. Prir. Soedin*, **12**, 686 (1976).
76. C. H. BRIESKORN şi Z. KAPADIA, *Planta Med.*, **35**, 376 (1979); **38**, 86 (1980).
77. Z. KOWALEWSKI şi M. KORTUS, *Ann. Pharm. (Poznan)*, **13**, 185 (1978).

Scanned with OKEN Scanner

SALVIA SCLAREA L.

Specie mediteraneană, *Salvia sclarea* L. *(Labiatae=Lamiaceae)* este răspîndită în flora spontană din nordul Africii, Europa meridională, Siria și Iran, pînă în Transcaucazia. Se cultivă mai ales în Franța, R. F. Germania și R. D. Germană, Italia, Bulgaria, Ungaria și U.R.S.S. Este o plantă ierboasă bienală, uneori chiar trienală, care înflorește în anul al doilea sau uneori în primul an de vegetație. Toată partea aeriană a plantei conține ulei eteric, foarte apreciat în parfumerie, atît pentru calitățile sale odorante, cît și ca excelent fixator. Pentru obținerea uleiului eteric prin antrenare cu vapori de apă sau a concretului prin extragere cu solvenți volatili, se recoltează fie herba în floare, fie numai inflorescențele singure sau cu puține frunze. Uleiul eteric de calitate superioară se obține din flori.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Herba

Substanțe anorganice. În frunzele uscate s-au determinat următoarele elemente: 3,57% K, 1,72% Ca, 0,31% P, 0,23% Mg, 0,014% Na, 43 mg% Fe, 9,3 mg% Mn, 3,3 mg% Zn, 3,4 mg% B, 0,82 mg% Cu, și 0,056 mg% Mo [1].

Compuși organici. Principalul component de interes practic este uleiul eteric. Florile proaspete conțin 0,015—0,27% [2, 3, 4], cele uscate 0,13—0,34% ulei eteric [3]; tulpinile și frunzele sînt mult mai sărace decît florile [5, 6]. În frunzele proaspete s-a găsit 0,0021—0,016% [2, 4, 7], iar în cele uscate 0,08—0,14% ulei eteric [2, 3], cele mai bogate fiind cele tinere de la inserțiile superioare [4]; tulpinile conțin numai 0,01—0,02% [3]. Din herba proaspătă se poate obține 0,017—0,14% [2, 4, 5], iar din cea uscată 0,1—1,1% ulei eteric [5, 7]. Cu eter de petrol se obține mai ales din flori 0,9—1,2% concret [8], din care 80% este absolut [9]. Uleiul eteric are un miros plăcut de levănțică, iar după evaporare persistă un miros de ambră [5].

Componentul principal al uleiului eteric este acetatul de linalil, a cărui cantitate variază în funcție de organul de plantă din care a fost obținut uleiul eteric și de proveniența materialului vegetal. Uleiul eteric din flori este cel mai bogat în acetat de linalil; el conține 56,5—78,5% esteri exprimați în acetat de linalil [4]. În uleiul eteric din frunzele proaspete a fost găsit 10,8% [4], iar în cel din frunzele uscate numai 3,24—4,93% [3] acetat de linalil. Conținutul uleiului eteric de diferite proveniențe în esteri, respectiv în acetat de linalil, variază în limite des-

Scanned with OKEN Scanner

tul de mari. De multe ori nu este precizat dacă uleiul eteric analizat s-a obținut din flori sau din herba; pentru cel din Franța, s-a indicat un conținut de acetat de linalil de 38—73% [10, 11], pentru cel din Italia 34,62—54,88% [12], din Bulgaria (obținut numai din inflorescențe) 56,5—78,5% [4], din Iugoslavia 48,82—67,34% [3], din Ungaria 60—83% [13], din U.R.S.S. 28—71% [5, 14], iar pentru cel din România, obținut din herba proaspătă, 56,9% și din herba uscată 41,8% [2].

Uleiul eteric conține încă alți compuși oxigenați, mai ales alcooli ca (∓)- și (—)-linalool [5, 15, 20], geraniol [5, 15, 17, 21], nerol [5, 15], (—)-nerolidol [20], borneol [12, 18], citronelol [15], *trans*-β-terpineol [19], (+)-α-terpineol [5, 17, 21], α-terpineol-(4) [19, 21], n-hexanol, octanol-(3) [5, 15, 16], *cis*-β-hexenol, octen-1-ol-(3) [5, 16], n-pentanol [15], mulți dintre ei esterificați cu acizii acetic, propionic, butiric, valerianic [5, 15]. Compușii oxigenați mai cuprind aldehide, cetone, oxizi ca α- și β-tujonă, camfor [18], carvonă [22], benzaldehidă [5, 15, 16, 20], furfural [15, 16, 22], aldehidele cuminică [21], acetică, propionică, butirică, valerianică, caprilică [22], hexanal, heptanal, octanal [16], nonanal [15, 16] precum și cineol [5, 12, 15, 16] și β-cariofilenepoxid [19].

Se mai găsesc în uleiul eteric de diverse proveniențe pînă la 15—16% hidrocarburi terpenice [15] ca: α-pinen [5, 12, 15—18], β-pinen [5, 15, 16, 18], β-ocimen, β-mircen, *cis*- și *trans*-alloocimen [5, 15, 16], *p*-cimen [5, 15—17], limonen, camfen [5, 15, 16], α-felandren [15, 17], α- și γ-terpinen [15, 17, 19], terpinolen, caren-(3) [15], salven (tujan) [12], (—)-cadinen [5], β-gurjunen [19], o sesquiterpenă asemănătoare cu β-santalen [20].

După unii autori, componenți ca mircen, ocimen, α-terpineol, geraniol, nerol, n-ar exista în uleiul eteric genuin, ci s-ar forma din linalool și acetat de linalil în timpul extragerii prin antrenare cu vapori de apă [23].

Concretul conține, pe lîngă acetat de linalil, linalool și alți componenți ai uleiului eteric, substanțe cu temperatură de fierbere mai ridicată, cum sînt cedrenul [24] și alcoolii diterpenici sclareol [24, 25] și manool [25].

În afară de terpenoidele din uleiul eteric, în herba s-au mai găsit acizii oleanolic și ursolic, florile fiind mai bogate (3,8% acid oleanolic și 0,99% acid ursolic p.u.) decît frunzele (1,6% acid oleanolic și 0,56% acid ursolic) [26, 27]. Dintr-un complex de fitosteroli s-a izolat β-sitosterol [26]. Lactona diterpenică amară picrosalvina este prezentă ca în numeroase alte specii ale genului [28].

Partea aeriană a plantei conține circa 2,5% substanțe pectice, constituite din acid galacturonic, ramnoză, manoză, arabinoză, galactoză, xiloză și glucoză [48].

În frunze s-au mai identificat flavone, mai ales glicozide ale apigeninei și ale luteolinei ca cinarozida [29], precum și taninuri [30].

Semințele. Conțin circa 29% ulei gras; acizii grași participanți cuprind 4,0—7,05% acid palmitic, 2,5—5,5% acid stearic, 4—21,71% acid oleic, 10,0—32,5% acid linoleic, 34,7—69,0% acid linolenic [31, 32, 33] și 0,93% acid miristic, însoțiți de cantități mici din acizii arahic, behenic, lignoceric și cerotic [33].

Scanned with OKEN Scanner

Rădăcinile. Conțin, ca și cele ale altor specii de *Salvia*, chinone diterpenice; în rădăcinile de *S. sclarea* ele sînt de tipul chinonei fenantrenice tanshinonă [34].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

În decursul dezvoltării plantei conținutul în ulei eteric crește, maximul situîndu-se în timpul maturării semințelor [6, 35, 36]; se recomandă recoltarea drogului la începutul acestei perioade, cînd se consideră că uleiul eteric obținut este de cea mai bună calitate [36]. Conținutul uleiului eteric în esteri, exprimat în acetat de linalil, care determină calitatea, crește de asemenea în timpul ontogenezei și atinge valoarea maximă în perioada coacerii semințelor. Dacă la începutul înfloririi uleiul eteric conținea 49,8% acetat de linalil, la coacerea semințelor a ajuns la 62,8% [4]. Din herba și paiele rămase după recoltarea semințelor, se mai poate obține încă 0,18—0,28% ulei eteric cu circa 60% acetat de linalil [2]. Există și autori care afirmă că momentul optim pentru recoltare ar fi în timpul înfloritului, cînd conținutul în ulei eteric ar fi maxim [37, 38]. Această contradicție s-ar putea explica prin observațiile făcute de cercetătorii care au urmărit dinamica de acumulare în herba a uleiului eteric pe ani de vegetație, că în anul al doilea de vegetație conținutul maxim de ulei eteric se situează în timpul înfloririi, iar în anul al treilea la coacerea semințelor [39]. În cadrul dinamicii de acumulare a uleiului eteric pe ani de vegetație s-a mai consemnat că în anii doi și trei conținutul în ulei eteric al inflorescențelor este mai mic decît în primul an (la soiurile care înfloresc din primul an) [40].

Acumularea uleiului eteric în plantă înregistrează și o variație diurnă; conținutul maxim a fost înregistrat noaptea după ora 21 pînă dimineața la ora 9 cînd uleiul eteric are și procentul cel mai mare în esteri, iar minimul ziua la amiază, între orele 12 și 15 [4, 36, 38].

Raportul dintre componenții uleiului eteric se modifică începînd cu încolțirea semințelor, cînd conțin numai trei componenți: β-tujonă, acetat de linalil și β-pinen; deja 24 ore după încolțire apar mono- și sesquiterpene. Uleiul eteric al semințelor germinate conține 3 componenți invariabili: β-tujonă, α-pinen și borneol; alți compuși, ca acetat de linalil, β-pinen, acizi terpenici, *p*-cimen, cineol și linalool, variază aproape de la o zi la alta [18].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Specia fiind o plantă termo- și heliofilă este influențată în biochimismul ei de condițiile de lumină în care se dezvoltă; s-a constatat că reducerea zilei lumină la numai 8 ore duce la o scădere în conținutul de azot total și proteinic, aminoacizi liberi și glucide solubile; dacă la cele 8 ore lumină naturală se adaugă 16 ore lumină roșie se favorizează acumularea azotului total în frunze și rădăcini, ceea ce nu se obține cu 16 ore lumină albastră sau verde, iar dacă la cele 8 ore lumină naturală, se adaugă 16 ore lumină obișnuită electrică, se potențează biosinteza aminoacizilor liberi și a glucidelor solubile [41].

Scanned with OKEN Scanner

Specia se cultivă cu rezultate bune pe soluri permeabile şi fertile; pH-ul solului influenţează atît producţia de masă verde, cît şi conţinutul în ulei eteric şi calitatea lui, pH-ul optim situîndu-se la 4,5 [42].

Dintre măsurile agrotehnice s-a experimentat distanţa dintre rînduri la semănat; s-a constatat că distanţele de 15 şi 30 cm au dus la obţinerea de recolte cu conţinut mai mare de ulei eteric decît cele de 45 şi 60 cm [43].

Îngrăşămintele organice s-au dovedit a fi cele mai avantajoase pentru dezvoltarea plantei. Doze mari de îngrăşăminte azotate anorganice influenţează defavorabil conţinutul în ulei eteric [44].

Dintre stimulatorii de creştere a fost experimentat acidul giberelic; expunerea plantei la lumină de 900 luxi a avut drept efect o intensificare a biosintezei clorofilelor, carotenoidelor şi a activităţii clorofilazei, efecte accentuate dacă planta a fost tratată simultan cu o soluţie de 0,1 mg acid giberelic [45], plantele tratate prezentînd şi un conţinut mai mare în acizi nucleici, fosfoproteine şi fosfolipide [46].

Dintre ierbicidele experimentate rezultatele cele mai bune s-au obţinut cu Afalon (din grupul metilcarbamidelor) fără ca conţinutul în ulei eteric să fie influenţat [47]. Acesta creşte însă sub influenţa ierbicidului Cotoran [50].

Iradierea plantei cu raze γ sau neutroni rapizi, în doze potrivite, provoacă un spor de creştere de 11 respectiv 20%; totodată sporeşte conţinutul în fosfor de trei ori, al uleiului eteric cu 10%, iar monoglucidele trec în diglucide, conţinutul în potasiu, clorofile şi carotenoide rămînînd nemodificat [4].

Ameliorarea. În afară de selecţie, pentru ameliorarea speciei s-a recurs şi la hibridarea între varietăţi de cultură; prin încrucişarea celei mai bune varietăţi sovietice cu cea mai bună varietate bulgară, s-au obţinut hibrizi intraspecifici cu conţinut ridicat de ulei eteric (0,23—0,24% în flori uscate) şi concentraţie mare în acetat de linalil (72—78%) [49].

Bibliografie

1. G. RÁCZ et al., *Herba Hung.* **17**, 2, 43 (1978).
2. E. KOPP, *Pharm. Zentralhalle*, **69**, 677 (1928).
3. N. VERNAZZA şi P. NADALI, *Farmac. Glasnik.*, **6**, 221 (1950).
4. S. ILIEVA et al., *Perfum. Record*, **48**, 9 (1957); *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, 8, 49 (1955); *Dokl. Selik. Akad. Sofia*, **5**, 127 (1972).
5. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 122.
6. A. CHIRIS, *Parfums France*, **7**, 149 (1929).
7. B. PATER, *Pharm. Monatsh.*, **5**, 70 (1924); *Heil-u. Gewürzpflanzen*, **7**, 140 (1924/25).
8. D. LA FACE, *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **34**, 537 (1952).
9. L. GIRARD, *Ind. Parfum. Cosmet.*, **2**, 6, 7, 8 (1947).
10. J. R. NAVES, *Compt. Rend.*, **242**, 547 (1956).
11. J. GATTEFOSSÉ, *Parfumerie Mod.*, **5**, 91 (1912).
12. G. ROVESTI, *Riv. Ital. Essenze, Profumi*, **10**, 122 (1928).
13. J. BITTERA, *Ind. Parfum. Cosmet.*, **12**, 395 (1957).
14. E. GUENTHER, „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. III, 1950, p. 730.

Scanned with OKEN Scanner

SAPONARIA OFFICINALIS L.

Specia *Saponaria officinalis* L. *(Caryophyllaceae)*, plantă ierboasă, perenă, originară probabil din regiunea mediteraneană, este răspîndită azi în toată Europa, Asia şi America.

Drogul oficinal este constituit din rădăcini şi este cunoscut sub numele de *Radix Saponariae rubrae* (ciuin roşu), pentru a-l deosebi de *Radix Saponariae albae* (ciuin alb), care se obţine de la specia *Gypsophyla paniculata* L. Multă vreme istoria celor două produse s-a confundat. De-altfel şi azi, în unele farmacopei, cum este Farmacopeea Română, sub numele de *Radix Saponariae* se admit rădăcinile ambelor specii.

Rădăcinile, bogate în saponine, sînt cunoscute din antichitate ca expectorante, diuretice şi depurative. Astăzi utilizarea lor în terapeutică este restrînsă. Se recoltează şi herba, care conţine de asemenea saponine şi este folosită în popor ca detergent natural.

Specia se cultivă nu numai ca plantă medicinală, ci şi ca plantă ornamentală. În acest scop s-au creat soiuri cu flori involte: var. *purpurea flore pleno* şi var. *alba flore pleno* [1].

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Rădăcinile

Substanţe anorganice. Rădăcinile proaspete conţin circa 67% apă; rădăcinile uscate conţin 3,5—4,5% cenuşă [2, 3].

Compuşi organici. Componenţii principali, care sînt responsabili de proprietăţile spumante şi farmacologice ale drogului, sînt saponinele triterpenice, care se găsesc în cantitate care variază între 2,3 şi 15% [2, 4, 5, 6]. Saponinele sînt localizate mai ales în scoarţa rădăcinii [7].

Totalul de saponine a fost izolat sub forma unei pulberi alb-gălbui, încă la începutul secolului al XIX-lea şi a fost probabil prima „saponină" izolată şi studiată [2, 5], cunoscută sub numele de saporubină, saponaria-sapotoxină sau acid saporubinic [4, 5, 8]. Cam o cincime din totalul de saponine dau prin hidroliză gipsogenină [4], un acid triterpenic răspîndit în numeroase alte specii din fam. *Caryophyllaceae* [2]. Din acest total s-au izolat cîteva saponine, unele fiind bine caracterizate: s-au separat patru saponine avînd ca aglicon gipsogenina, structura a două dintre acestea fiind elucidată. [9]. Saponozida A, saponină bisdesmozidică, are legat la gruparea hidroxilică a gipsogeninei acid glucuronic, iar la gruparea carboxilică un lanţ glucidic ramificat format din trei molecule de glucoză [9]. Saponozida D, de asemenea bisdesmozidică, cea mai polară dintre cele patru saponine, are legat la hidroxilul gipsogeninei un lanţ

ramificat format din cinci glucide, iar la carboxil un lanț ramificat format din trei glucide; prin hidroliză acidă pune în libertate D-galactoză, D-glucoză, L-arabinoză, L-ramnoză, D-xiloză, fucoză și acid D-glucuronic [9, 10]. Saponarozida este β-D-xilopiranozida acidului gipsogenic, o triterpenoidă cu structură similară cu a gipsogeninei, dar avînd o grupare carboxilică în locul celei carbonilice [11]. Din produșii de hidroliză a totalului de saponine pe lîngă gipsogenină și acid gipsogenic, s-a mai izolat și acid quilaic [12].

Rădăcinile conțin și glucide libere. S-au găsit 1,8—2,8% glucide reducătoare [5, 13]. Dintre oligoglucide s-a izolat o pentaglucidă nereducătoare, formată din patru molecule de galactopiranoză legate 1—3 și o moleculă de glucopiranoză [11]. S-au mai izolat 10,7% galactani și 2,6% gume [5, 13]. Se semnalează în rădăcini acizii glicolic și gliceric [14] și 0,18% ulei eteric [5, 13].

Herba. În toată partea aeriană se găsesc saponine. Frunzele conțin 5,4—6,3% [5, 6]. Tulpina este mai săracă, conținutul maxim atingînd circa 3,8% [6]. Vîrfurile înflorite sînt cele mai bogate, conținutul fiind de două ori mai mare decît al rădăcinilor din acel stadiu de dezvoltare [6, 15]; de aceea se recomandă a se recolta herba în timpul înfloririi [1].

Frunzele mai conțin flavonoide. S-a izolat o glucozidă flavonoidică, denumită saponarină (vezi vol. II, p. 895) [16, 17].

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Variația conținutului în saponine al rădăcinilor a fost urmărit pe perioade de vegetație. După unii autori, conținutul maxim stabilit pe baza indicelui hemolitic s-ar situa în luna august [15, 18, 19], cînd se consideră că ar fi dublu față de cel din luna noiembrie [1]. Pe baza acestor rezultate s-a propus recoltarea drogului în luna august [1, 5]; alții au găsit însă că primăvara, după perioada de stagnare din timpul iernii, conținutul în saponine începe să crească atingînd un maxim în luna iunie, înainte de înflorire. În timpul înfloririi și fructificării, conținutul scade, cantitatea minimă înregistrîndu-se la plantele cu fructe mature, dar după coacerea fructelor în august-septembrie începe din nou să crească, pentru a atinge valorile din primăvară [20, 21].

În partea aeriană conținutul în saponine variază de asemenea; în frunze s-a găsit un maxim în stadiul de fructificare al plantei, iar în tulpină, înainte de înflorire [6].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Specia *S. officinalis* este o plantă care crește de-a lungul apelor curgătoare; preferă un sol aluvionar sau nisipos și umed. Ca îngrășăminte, adaosul de N și K influențează favorabil acumularea de saponine în rădăcini [1, 22].

Unele măsuri agrotehnice aplicate în cultura acestei plante, influențează de asemenea conținutul în saponine. Urmărindu-se modul de înmulțire s-a constatat că cea prin semințe este mai favorabilă acumulării de saponine în diferitele părți ale plantei decît prin butași [6].

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. E. F. HEEGER, „Handbuch des Arznei- und Gewürzpflanzenbaues", Deutscher Bauernverlag, Berlin, 1956, p. 641.
2. M. LUCKNER et al., *Arzneimittelstand.*, **7**, 975 (1966).
3. L. WINKLER, *Pharm. Zentralhalle*, **73**, 616 (1932).
4. G. A. R. KON şi H. R. SOPER, *J. Chem. Soc.*, **1940**, 617.
5. F. AUSTER şi J. SCHÄFER, „Arzneipflanzen", Lieferung 12, G. Thieme, Leipzig, 1957.
6. H. MAHRAM et al., *Bull. Fac. Pharm. Cairo Univ.*, **11**, 339 (1972/73).
7. L. KOFLER şi E. STEIDL, *Arch. Pharm.*, **272**, 300 (1934).
8. K. HILLER et al., *Pharmazie*, **21**, 713 (1966).
9. V. YA. CHIRVA et al., *Khim. Prir. Soedin*, **5**, 59, 188, 494 (1969).
10. G. V. LAZUREVSKII et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **188**, 1060 (1969).
11. V. G. BUKHAROV şi P. S. SHERBAK, *Khim. Prir. Soedin*, **5**, 389, 469 (1969); *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1969**, 137.
12. T. KUBOTA et al., *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 771.
13. E. F. HEEGER şi K. BRÜCKNER, *Pharmazie*, **7**, 177 (1952).
14. J. BALANSARD, *Prod. Pharm.*, **7**, 457 (1952).
15. L. KROEBER, *Heil-u. Gewürzpflanzen*, **12**, **131** (1929/30).
16. G. BARGER, *J. Chem. Soc.*, **89**, 1210 (1906).
17. M. K. SEIKEL şi T. A. GEISSMAN, *Arch. Biochem. Biophys.*, **71**, 17 (1957).
18. G. SCHUMANN, *Arch. Pharm.*, **279**, 67 (1941).
19. H. RICHTER, *Beitr. Biol. Pflanzen*, **20**, 255 (1933).
20. B. DROZDZ, *Dissert. Pharm. Pharmacol.*, **13**, 171 (1961); *Pharmazie*, **19**, 538 (1964).
21. E. PAWELCZYCK şi B. DROZDZ, *Farm. Polska*, **9**, 38 (1953).
22. O. DAFERT şi J. MAUERER, *Z. Landw. Versuchsw. Österreich*, **26**, 86 (1923).

Scanned with OKEN Scanner

SOLANUM LACINIATUM Ait.

Specia *Solanum laciniatum* Ait. *(Solanaceae)* a fost de multe ori confundată cu specia înrudită *Solanum aviculare* Forst., iar unii autori au considerat cele două denumiri sinonime. Cele două specii se pot identifica pe baza numărului de cromozomi (la *S. laciniatum* 2n = 29, iar la *S. aviculare* 2n = 46), a diferențelor de formă și culoare a corolelor, a dimensiunii semințelor, pe baza bogăției acestora în celule pietroase etc. [1—7].

Ambele specii sînt originare din Noua Zeelandă, *S. aviculare* avînd o arie de răspîndire mai mare (Australia, Noua Guinee, Tasmania) [3]. Specia care s-a aclimatizat și introdus în cultură în Europa prin anii 1956—1957, îndeosebi în U.R.S.S., Ungaria, România, Cehoslovacia, este *S. laciniatum* Ait. [1, 4, 8]. Din cauza confuziei ce s-a făcut la început între cele două specii, datele din literatură referitoare la specia *S. aviculare* din perioada 1955—1965, pot fi atribuite speciei *S. laciniatum.*

În regiunile de origine, planta este un arbust de circa 3 m înălțime, care poate atinge vîrsta de 3—7 ani. În culturile din Europa ea nu depășește 2—2,5 m și este anuală. Toată planta conține glicoalcaloizi cu structură steroidică, care pot servi ca materie primă pentru semisinteza hormonilor steroizi. În acest scop se recoltează frunzele, herba sau fructele verzi.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele și herba. Compușii cei mai importanți ai plantei sînt glicoalcaloizii care au ca aglicon solasodina, un aminoalcool steroidic [9] și sînt localizați în toate părțile plantei. Conținutul în glicoalcaloizi al frunzelor uscate variază între 1,40—3,89% [10—14]. Frunzele proaspete conțin 0,43—0,78% [13]. Herba formată din partea de sus a plantei are practic același conținut ca și frunzele (0,86—3,38% [5, 10, 15—18]. Glicoalcaloizii sînt cantitativ inegal distribuiți în diversele organe ale plantei, frunzele tinere fiind cele mai bogate. Frunzele din apex pot atinge un conținut de 4% [13, 14], cele tinere dinspre vîrf 2,09—2,63%, cele mature 1,72—2,48% [10, 19], iar tulpina 0,26—0,50% [1, 20], partea de jos fiind mai săracă (0,26—0,40%) decît partea de sus (0,64—0,86%) [10, 19]. Lamina frunzelor este mai bogată decît nervurile care conțin numai 0,22—0,47% [1, 21]. În flori se găsesc circa 1,30% glicoalcaloizi [1].

Componenții principali ai complexului de glicoalcaloizi sînt solamargina și solasonina [12, 22—25]. Prin hidroliză acidă solamargina pune în libertate, pe lîngă solasodină, o moleculă de glucoză și două de ramnoză, iar salasonina, același aglicon și glucoză, galactoză și ramnoză [9,

Scanned with OKEN Scanner

26—28]. Solamargina predomină; ea reprezintă 56—70% din total [12, 29]. Toate părţile plantei, frunze, flori, tulpini, conţin solasonină şi solamargină [30]. În cantităţi mici s-au mai găsit β-solamargină cu agliconul de asemenea solasodină [16, 23, 31, 32], cît şi solanină şi chaconină, al căror aglicon este solanidina [12, 29] (vol. II, p. 1165). Deşi unii autori n-au găsit solasodină liberă în plantă [33], alţii au semnalat şi prezenţa agliconului liber [30].

Deoarece interesul practic al plantei constă în conţinutul ei în glicoalcaloizi, respectiv în solasodină, care poate fi transformată industrial în hormoni steroidici, alţi compuşi au fost mai puţin cercetaţi. S-au găsit cantităţi mici de sapogenine steroidice [34], şi anume diosgenină [35, 36] şi clorogenină [36], atît în hidrolizatele din frunze cît şi din tulpină. Conţinutul în diosgenină variază în limite largi, în funcţie de proveniență (0,032—0,22% în frunze uscate) [37]. S-a semnalat de asemenea prezenţa altor saponine şi a unor terpenoide [38].

Au mai fost identificaţi în frunze o serie de aminoacizi liberi ca: cistină, lizină, histidină, arginină, acid aspartic, glutamină, serină, glicină, alanină, metionină, valină, leucină, izoleucină, asparagină, treonină, acid glutamic, prolină [39—42], 4-hidroxiizoleucină [43].

Frunzele conţin mono- şi oligoglucide ca glucoză, fructoză, zaharoză şi rafinoză [44]. Conţinutul în celuloză variază între 6,9 şi 14,1% [13].

Prin antrenarea cu vapori de apă s-a obţinut din frunze uscate 0,01% ulei eteric, avînd drept component principal farnesolul [45]. În flori s-au semnalat antociani [30].

Fructele şi seminţele. Fructele verzi, necoapte, sînt organele plantei cele mai bogate în glicoalcaloizi [14, 15]; ele conţin 2,50—6,16% glicoalcaloizi totali [1, 10, 15]; s-au semnalat şi cantităţi mergînd pînă la 11% [44]. Predomină şi în fructe solamargina, urmată de solasonină [44]. Ca şi frunzele, fructele conţin saponine şi triterpenoide [38] iar cele tinere, aceleaşi glucide, glucoză, fructoză, zaharoză şi rafinoză [44].

Fructele coapte de culoare portocalie, sînt lipsite de glicoalcaloizi [10, 20]. Ele conţin circa 8 mg% p.p. carotenoide, principalele fiind zeaxantina, criptoxantina şi violaxantina. În fructele necoapte, principala carotenoidă este β-carotina (0,75 mg%), însoţită de luteină (0,61 mg%) [46].

Seminţele sînt lipsite de glicoalcaloizi [47], sau conţin numai urme (0,10%) [1]. Ele sînt bogate în ulei gras (19%) [45, 47], care conţine (din totalul acizilor graşi) pînă la 60% acid linoleic [45], 36—52% acid oleic [45, 47], 17% acid palmitic [47], 3—30% acid stearic [45, 47], precum şi urme de acid miristic [47]. În nesaponificabilul uleiului gras (2,19% [45]) s-au găsit 69% β-sitosterol, 11% stigmasterol, 9% campesterol, 5% colesterol, probabil α-spinasterol sau brasicasterol şi lanosterol [47].

Rădăcinile. Cele uscate conţin 0,50—0,80% glicoalcaloizi [10, 17, 20], cuprinzînd solasonină, urme de solamargină şi trei glicoalcaloizi neîntîlniţi în frunze şi fructe: solaradixina, solaradinina şi solasabanina, toate cu agliconul solasodină. Prin hidroliză acidă solaradixina mai pune în libertate galactoză, ramnoză şi două molecule de glucoză. Glicoalcaloizii se găsesc localizaţi mai ales în scoarţa rădăcinii [48] şi lipsesc din rădăcinile tinere [21].

Scanned with OKEN Scanner

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Conținutul plantei în glicoalcaloizi crește odată cu dezvoltarea ei și atinge un maxim în perioada reproductivă [1, 13, 14, 49—51]; din iulie pînă în septembrie el sporește de exemplu de la 1,54 la 3,50% [12, 18, 52]. În iulie, în perioada de înmugurire și începutul înfloririi, s-au găsit în frunze 2,07—2,23% p.u. glicoalcaloizi, în august, în plină înflorire 3,87%, dar în septembrie sau octombrie, în perioada de fructificare masivă, conținutul scade (2,18—3,01%) [10, 14, 20], în schimb a crescut în fructele verzi (4,81—5,02) [20]. Epoca optimă de recoltare este în faza înfloririi etajelor 2 și 3 [76]. La începutul vegetației, 80—90% din conținutul plantei în glicoalcaloizi se găsește în frunze; spre sfîrșitul fructificării el se repartizează 50% în frunze și 50% în fructele verzi; tulpinile nu conțin decît 10% [1]. Conținutul maxim în glicoalcaloizi din herba se consideră a fi în luna septembrie, după care el începe să scadă [10, 19, 20, 53]. După unii autori, cantitatea maximă în solasodină, s-ar găsi la începutul înfloririi [14, 54].

Urmărindu-se variația diferiților glicoalcaloizi s-a observat că odată cu dezvoltarea plantei crește conținutul în solamargină și solasonină în detrimentul solaninei și chaconinei [29]; solasonina crește relativ mai mult (de la 0,50% la 1,62%) decît solamargina (de la 1,09 la 1,96%) [12], astfel încît la început predomină solamargina, iar spre sfîrșitul vegetației raportul între cei doi glicoalcaloizi se apropie de 1 [29, 44, 52].

În ce privește variația diurnă a glicoalcaloizilor, datele comunicate de diferiți cercetători sînt contradictorii; după unii, conținutul crește în general ziua și scade noaptea [13, 14], după alții dimpotrivă, scade ziua și crește noaptea [55]. A mai fost raportat un maxim dimineața la ora 7 [29], sau la amiază [40] și un minim seara [52], la ora 20 [29].

Majoritatea aminoacizilor liberi sporesc în timpul zilei în paralel cu glicoalcaloizii, numai asparagina, treonina și acidul glutamic variază în sens invers [40]. În timpul ofilirii frunzelor detașate, crește conținutul în prolină [39].

Glucidele libere variază, de asemenea, în decursul dezvoltării plantei; în frunzele tinere ele sporesc, atingînd un maxim în cele mature, iar în fructe maximul se situează 10 zile după deschiderea florilor, apoi începe să scadă. În decursul maturării fructelor, monoglucidele și diglucidele cresc în detrimentul triglucidelor [44].

Conținutul în ulei eteric crește cu vîrsta plantei. Din plantule s-a obținut 0,007%, iar din planta tînără 0,015% ulei eteric, totodată sporește și conținutul în farnesol [45].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Producția de masă verde, ca și conținutul în solasodină sînt influențate de temperatură, precipitații și umiditate. Producția de solasodină la ha, în aceeași regiune, cu aceeași climă și sol, variază de la an la an, în funcție de temperatură, precipitații și alte condiții climatice din decursul perioadei de vegetație a plantei [56, 57].

Scanned with OKEN Scanner

Căldura favorizează acumularea glicoalcaloizilor [52]; temperatura joasă determină scăderea conţinutului [14, 49]. S-a putut stabili o corelaţie fundamentată statistic între temperatura aerului ambiant şi conţinutul în solasodină al plantei; la o creştere medie a temperaturii de 6—7°C, conţinutul în solasodină sporeşte cu 5—6%. Se admite că scăderea conţinutului în glicoalcaloizi de la sfîrşitul vegetaţiei, n-ar fi un fenomen endogen, ci ar fi determinată de scăderea temperaturii aerului. Dacă prin acoperirea plantelor cu folii de polietilenă se ridică temperatura aerului ambiant, scăderea conţinutului în glicoalcaloizi este oprită sau are loc chiar o sporire [57]. Temperatura ridicată (32—40°), în comparaţie cu temperatura normală (25—32°), provoacă o creştere cu 5—10% a conţinutului de glicoalcaloizi şi totodată un spor semnificativ al conţinutului majorităţii aminoacizilor liberi şi a amidelor, exceptînd acidul glutamic, prolina şi treonina, care scad [41].

Timpul uscat favorizează de asemenea acumularea de solasodină. Irigarea contribuie la creşterea producţiei de masă verde cu 50—100%, fără să influenţeze însă semnificativ conţinutul procentual al solasodinei [6]. Întreruperea irigării pe timp uscat are ca urmare sporirea conţinutului de glicoalcaloizi, cît şi de aminoacizi liberi, în special a argininei, asparaginei, glutaminei, serinei, glicinei, alaninei şi metioninei din frunze; de îndată ce plantele sînt irigate astfel că umiditatea să fie optimă, scade repede conţinutul în aminoacizi [42]. Cultivarea în case de vegetaţie, la o temperatură ambiantă de 32—40°C şi o umiditate a solului de numai 30% din capacitatea sa, a mărit conţinutul solasodinei în frunze pînă la 50%, faţă de plantele martor cultivate în cîmp deschis la 25—32°C şi cu o umiditate a solului de 60%; alături de glicoalcaloizi au sporit şi monoglucidele, nu însă şi zaharoza [42]. S-a făcut observaţia că ploaia puternică determină o scădere în conţinutul de glicoalcaloizi din plantă [13].

În experienţe întreprinse în fitotron, cu temperatura aerului constantă (18—25°) şi cu umiditate relativ uniformă (45—70%), s-a constatat că intensitatea luminii aplicate timp de 16 ore la zi, influenţează pozitiv creşterea suprafeţei frunzelor, dar biosinteza glicoalcaloizilor depinde mai mult de cerinţele ecologice ale plantei [58]. Din seminţe iradiate cu lumină albă sau roşie s-au obţinut plante cu un conţinut de solasodină mărit cu 20—70% faţă de martor. Lumina roşie a fost mai eficace decît cea albă [59].

În experienţe făcute în vase de vegetaţie cu diferite soluri, conţinutul în solasodină al plantelor a fost mai mare la cele crescute în pămînt fertil şi afînat [57].

Nu s-a putut stabili o relaţie clară între spaţiul de nutriţie şi conţinutul în solasodină. Totuşi, cele mai bune producţii de frunze şi solasodină s-au obţinut cu distanţa de 40 × 40 cm între plante. Distanţa de 60 × 60 cm, mai convenabilă operaţiunilor agrotehnice mecanizate, a dat producţii ceva mai mici [60].

S-au făcut de asemenea cercetări cu privire la influenţa frecvenţei recoltării asupra producţiei de frunze şi asupra conţinutului în solasodină [18, 61].

Planta necesită mult azot. Adaosul de îngrăşăminte minerale, în special azotate, măreşte producţia de masă verde, dar nu s-a putut stabili o relaţie precisă între îngrăşăminte şi conţinutul procentual în sola-

Scanned with OKEN Scanner

sodină [6, 60, 62, 76]. După unii autori, îngrășămintele minerale ar influența chiar negativ acumularea de solasodină; scăderea ar fi proporțională cu adaosul de N, mai ales dacă spațiul de nutriție este mai mic [57], dar producția de solasodină la ha este totuși mărită [62, 63]. Îngrășămintele minerale azotoase sînt mai eficace decît cele organice [63], iar sărurile de amoniu mai eficace decît azotații [62]. În combinație cu P eficacitatea N sporește [76].

Cultivarea plantei pe sol cu o salinizare medie de 0,4% sulfați și cloruri, determină o creștere de la an la an a conținutului în glicoalcaloizi; trei generații succesive au avut un conținut de 3,20, 3,40, respectiv 3,53% glicoalcaloizi, sau exprimat în solasodină: 1,10, 1,45, respectiv 2,10% [64].

Adaosul de microelemente acționează favorabil; borul în cantitate de 1 kg/ha, mărește producția de frunze cu 166% și conținutul în solasodină cu 5,24%, iar Mn în cantitate de 1,5 kg/ha, determină o sporire a producției de frunze cu 152% și a conținutului în solasodină cu 4,65% [65].

A fost cercetat și efectul unor stimulatori de creștere cum este acidul giberelic; acesta provoacă o ușoară alungire a plantei dar micșorează conținutul ei în glicoalcaloizi [66]. Gibrescolul, un amestec de acizi giberelici, între care predomină acidul giberelic A_3 (90—94%), administrat prin stropire, accelerează înflorirea plantei, dar nu influențează sau influențează negativ acumularea de glicoalcaloizi [67a]. Rezultate mai bune s-au obținut cu acid giberelic în amestec cu CCC (clorură de (2-cloretil)-trimetilamoniu) [68]; aceasta din urmă, administrată singură, nu a determinat o alungire a plantei, dar a mărit cantitatea de substanță uscată ca și conținutul în solasodină [66, 68]. 2,4-D mărește de asemenea conținutul în glicoalcaloizi, dar micșorează conținutul plantei în substanță uscată [66]. Umectarea semințelor sau stropirea frunzelor cu o soluție 0,001% acid nicotinic a stimulat creșterea plantei, activitatea catalazei și acumularea de solasodină în frunze, micșorînd conținutul lor în clorofilă [69]. Mercaptofos-ul administrat în soluție 1% la începutul înfloririi a determinat creșterea azotului total și glucidelor în plantă, fără să afecteze conținutul în solasodină [70].

Din 37 ierbicide verificate în cultură, cele mai bune rezultate au fost obținute cu Treflan, Patoran și Afalon; ele n-au dăunat plantei și nici conținutului în solasodină [71b].

S-a observat că semințele fructelor coapte artificial au un conținut mai mic de substanțe nutritive, dar o activitate enzimatică mai mare decît a celor coapte în mod natural [72].

Dintre agenții patogeni, daune mari produce culturilor *Phytophtora infestans* de Bary, determinînd totodată o scădere a conținutului de solasodină cu 16—20%. Cinci tipuri de infecții virotice observate la această specie, determină de asemenea o scădere a conținutului în solasodină cu 35—40% [71a]. Insecticidele Dimecron, Ditrifon, Ultrazid și Zolone, experimentate împotriva gîndacului de Colorado, au dat rezultate bune, fără să dăuneze plantei și fără să afecteze conținutul în solasodină [73].

Ameliorarea plantei s-a întreprins în primul rînd prin selecție individuală [19, 67b]. S-a luat în considerare și încrucișarea speciei *S. laci-*

Scanned with OKEN Scanner

niatum cu alte specii ale genului cu însuşiri morfologice mai avantajoase [6].

Cercetări susţinute şi eficiente pentru crearea de populaţii îmbogăţite în solasodină s-au efectuat prin iradierea seminţelor cu ^{60}Co. Prin iradiere adecvată (26—58 kr) s-au obţinut indivizi cu conţinut sporit în glicoalcaloizi, caracter care s-a păstrat în generaţiile următoare, astfel încît prin selecţie individuală s-au putut crea linii cu un conţinut mărit pînă la 43% faţă de martor [74]. Iradierea plantelor cu raze γ pe tot parcursul perioadei de vegetaţie (din mai pînă în octombrie) a dus la un spor considerabil în producţia de fructe a generaţiilor următoare; deşi conţinutul fructelor în solasodină a fost în generaţiile M_2—M_4 mai mic decît la martor, producţia de solasodină pe plantă şi la ha a fost mai mare [75].

Bibliografie

1. D. FÖLDESI et al., *Gyógyszerészet*, **7**, 300 (1962); *Pharmazie*, **17**, 777 (1962); *Herba Hung.*, **8**, *3*, 49 (1969).
2. F. STARY şi J. S. BURIANOVA, *Preslia*, **34**, 245 (1962).
3. G. T. S. BAYLIS, *Austral. J. Bot.*, **11**, 168 (1963); *Herba Hung.*, **4**, *2*, 227 (1965).
4. A. LAZA şi M. RAIANU, *Anal. ICCPT, Fundulea*, **31C**, 325 (1963).
5. I. I. GERASIMENKO şi W. L. MURAVJEVA, *Med. Prom. SSSR*, **18**, 22 (1964); *Tr. Vses. Nauk. Issled. Inst. Lek. Aromat. Rast.*, **15**, 457 (1969).
6. D. FÖLDESI, *Herba Hung.*, **3**, 235 (1964); **4**, *1*, 61 (1965).
7. B. WOJCIECHOWSKA, *Herba Polon.*, **17**, 31 (1971).
8. I. MATHÉ et al., *Herba Hung.*, **3**, 293 (1964).
9. R. KUHN şi J. LÖW, *Chem. Ber.*, **88**, 289 (1955).
10. I. I. GERASIMENKO et al., *Med. Prom. SSSR*, **12**, 11 (1958).
11. B. BORKOWSKI et al., *Biul. Inst. Rosl. Leczn.*, **7**, 14 (1961).
12. A. R. GUSEVA et al., *Biokhimiya*, **30**, 260 (1965); *Prikl. Biokhim. Microbiol.*, **9**, 117 (1973).
13. E. BALCAR-SKRZYDLEWSKA şi M. ZALECKA, *Biul. Inst. Rosl. Leczn.*, **10**, 159, 172 (1964).
14. V. I. MURAVJEVA et al., *Med. Prom. SSSR*, **18**, 20 (1964); *Rast. Resur.*, **5**, 187 (1969), *Trudi Vses. Nauch. Issled Inst. Aromat. Rast.*, **15**, 477 (1969).
15. TIEH-CHENG LU şi PING-CHIEH TANG, *Jao Iesuch Hsuch Pao*, **12**, 123 (1965).
16. R. BOGNAR şi S. MAKLEIT, *Magy. Kém. Foly.*, **68**, 432 (1962); *Acta Univ. Debreceniensis*, **8**, 61 (1962); *Pharmazie*, **20**, 40 (1965).
17. F. STARY şi J. KYBAL, *Tagber. Deut. Akad. Land. Wiss. Berlin*, **27**, 193 (1961).
18. A. LAZA şi E. NICHIFORESCU, *Probleme Agricole*, **19**, 58 (1967).
19. G. TOTH, *Herba Hung.*, **8**, *1—2*, 113 (1969).
20. E. KOPP, „Lucrările Conf. Naţ. Farm.", Bucureşti, 1963, p. 85.
21. J. E. LANCASTER şi J. D. MANN, *New Zeel. J. Agric. Res.*, **18**, 139 (1975); **20**, 395 (1977).
22. R. KUHN et al., *Chem. Ber.*, **88**, 289 (1955).
23. S. MAKLEIT et al., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **33**, 407 (1962); *Herba Hung.*, **2**, 19 (1963).
24. Z. SZABÓ şi G. PAPP, *Herba Hung.*, **1**, 367 (1962).
25. M. B. E. FAYEZ et al., *Z. Analyt. Chem.*, **246**, 380 (1969).
26. L. H. BRIGGS şi R. C. CAMBIE, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1422.
27. C. BODEA et al., *Rev. Chimie (Bucureşti)* **14**, 398 (1963).
28. E. CIONGA et al., *Ann. Pharm. Franc.*, **25**, 139 (1967).
29. R. K. MOISEEV şi L. K. KLYŞEV, *Trudi Bot. Sadov. Akad. Nauk. Kaz. SSR*, *11*, 36 (1969); *Vestn. Akad. Nauk. Kaz. SSR*, **26**, 55 (1970).
30. V. KOSOVA şi I. HAJKOVA, *Planta Med.*, **9**, 216 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

THEA SINENSIS L.

Frunzele de ceai se obțin de la un arbust permanent verde, de 3—5 m înălțime, numit *Thea sinensis* L. *(Camellia thea* Link.) *(Theaceae),* originar din nordul Indiei și sudul R. P. Chineze, unde mai poate fi găsit în flora spontană. Specia este cultivată de foarte multă vreme, în R. P. Chineză cu multe secole î.e.n., ceea ce explică existența a numeroase forme de cultură, care provin de la două varietăți principale: var. *assamica,* cu frunze mai mari și var. *bohea.* Numeroși hibrizi obținuți de la cele două varietăți se cultivă azi în regiunea tropicală și subtropicală a Asiei, în India, Sri Lanka, R. S. Vietnam, R. P. Chineză, Japonia, Indonezia, în Africa tropicală, Uganda, Kenya, în U.R.S.S. la poalele Caucazului și mai recent în Orientul Apropiat și în America Latină.

Se recoltează frunzele de la plantele de cel puțin 3 ani care sînt mereu tăiate în înălțime pentru a determina dezvoltarea pe orizontală și a mări producția de muguri florali și de frunze tinere, acestea din urmă dînd ceaiul de calitate superioară. Prelucrarea frunzelor se poate face prin două procedee diferite. Frunzele proaspăt recoltate sînt stabilizate prin încălzire rapidă, ele păstrînd culoarea inițială; se obține astfel sortul comercial cunoscut sub denumirea de ceai verde. Procedeul se practică mai ales în R. P. Chineză și Japonia, cele mai mari consumatoare de ceai verde. Dacă frunzele sînt supuse înainte de uscare unui proces de fermentare, ele se închid la culoare, dobîndesc o aromă caracteristică, formînd sortul numit ceai negru; acestui procedeu este supusă 80% din producția mondială de frunze.

Ceaiul din aceste frunze este consumat atît datorită aromei, cît și pentru acțiunea stimulantă cerebrală și musculară și efectul astringent. Bobocii florali sînt utilizați pe scară mai redusă la prepararea unui ceai aromat, mai puțin stimulant (ceai galben).

Deșeurile de frunze de la prepararea sorturilor de ceai sînt utilizate la extragerea cofeinei.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Frunzele

Substanțe anorganice. Frunzele proaspăt recoltate conțin cam 73—76% apă, ceaiul negru, 8—10% [2].

Conținutul în cenușă al frunzelor prelucrate este, după proveniență, de 5,05—6,56% [1—3]; ea este foarte bogată în K (mai mult de 50% K_2O) și mai conține (după date mai vechi) 8—11% CaO, 7—9% MgO, 17% P_2O_5, 1—4% Mn_2O_3 și 6—9% SO_3 [1]. Cantitatea de K din frunze variază

după poziția lor pe ramură, precum și cu sezonul și varietatea, fiind în general de 2—3% [4]. În afară de elementele menționate, s-au mai găsit în frunzele proaspete și prelucrate Na, Ba, Co, Sr, Cu, Pb, Sn, Ti, Fe, Zn, Zr, Al și Mo [5, 6b, 7].

Pe măsură ce frunzele îmbătrînesc, conținutul lor, în special de K și P, dar și de Na, Zr și Cu, descrește, iar cel de Mg, Fe, Ba, Mo și mai ales de Ca, Al și Mn crește [8]. Variații ale conținutului în diferitele elemente se constată și după proveniență: astfel, ceaiul verde de Coreea este deosebit de bogat în Mn, cenușa conținînd mai mult de 1% Mn; au mai fost găsite în această cenușă cantități foarte mici (0,002—0,015%) de Ba, Cr, Ni, Pb, V, nu însă Co, Sn și Y [9]. În ceaiul din India s-au găsit 0,04—0,16 mg% Pb extractibil în decoct [10]. Între conținutul frunzelor în F (4—33 mg%) și proveniență nu s-a găsit vreo relație [148]; F este extractibil în decoct (60—80%) [11b, 148]. În general, substanțele anorganice din frunzele prelucrate trec în decoct în proporție de 61,2—72,5% [3]; cu privire la trecerea în decoct a unora din microelemente, cum este de ex. Cu, rezultatele experimentale nu sînt concludente; după unii autori, din cele 1,4—4,9 mg% Cu găsite în frunzele prelucrate ar trece în decoct 6,2—15,9% [3], după alți autori, decoctul ar fi lipsit de acest element [5]. Pe de altă parte, cercetîndu-se conținutul în substanțe anorganice al frunzelor în corelație cu calitatea lor, s-a observat că frunzele de calitate mai bună conțin mai mult Cu și mai puțin Ca decît cele calitativ inferioare [12]. Conținutul mai mare de Fe al frunzelor prelucrate în comparație cu cele neprelucrate provine probabil de la aparatura metalică utilizată la prelucrare [12].

Compuși organici. Caracteristic pentru frunze este conținutul lor ridicat în derivați polifenolici, care reprezintă circa 30% din materia uscată [13]. Cei mai importanți polifenoli sînt flavan-3-oli, adică catechine, care se găsesc în frunze libere sau condensate sub formă de catechin-tanin-uri (vol. II, p. 1192). În frunzele proaspete catechinele reprezintă aproape 90% din totalul polifenolilor [14]. Ele se acumulează în sucul vacuolar din parenchimul palisadic, niciodată în epidermă și se găsesc și în cloroplaste [15]; organele cu clorofilă ale plantei, mai ales cele tinere, sînt mai bogate în catechine decît celelalte organe [16]. Cantitatea de catechine scade de la mugurii florali la prima, a doua și a treia frunză, de exemplu de la 26,5 la 25,9, 20,7 și respectiv 17,1% [17].

Au fost izolate, mai ales din muguri și primele 3 frunze următoarele catechine: (—)-epigalocatechină (3—6%), (—)-epigalocatechingalat (9—13%), (—)-epicatechină (1—3%), (—)-epicatechingalat (3—6%) [13, 14, 18—22], (—)-galocatechină [22] și (—)-galocatechingalat [13, 22]; aceasta din urmă pare însă a fi un artefact [13]. În frunzele bătrîne cantitatea de (—)-epigalocatechină este mai mare, iar cea de (—)-epigalocatechingalat și de (—)-epicatechingalat este mai mică decît în frunzele tinere [23]. Frunzele mai bătrîne conțin și (+)-catechină și (+)-galocatechină [13, 14, 18, 19], a căror cantitate sporește cu vîrsta frunzelor [14]. Mai nou a fost găsită în frunze o nouă clasă de catechine și anume de tip flavanol-3,5-digalat; s-au izolat și caracterizat (—)-epicatechin-3,5-digalatul și (—)-epigalocatechin-3,5-digalatul [13].

Catechinele variază în frunzele de diferite proveniențe nu numai cantitativ, ci și calitativ [13, 14]. Astfel, catechina și galocatechina pre-

Scanned with OKEN Scanner

zente în frunzele provenite din Sri Lanka, nu au fost găsite în cele din Japonia [20]. S-au constatat și variații diurne ale conținutului în catechine; cantitatea lor sporește dimineața de la ora 5,30 pînă la 9, nivelul rămînînd ridicat toată ziua pînă după apusul soarelui, cînd începe să scadă [14].

Din clasa derivaților flavanolici, frunzele mai conțin cantități mici de leucoantocianidine (proantocianidine) [24]; predomină leucodelfinidina, însoțită de leucocianidină [25]. Mai diversificați sînt derivații flavonici întîlniți în frunze; s-au izolat și caracterizat numeroase glicozide ale quercetolului, camferolului, miricetolului și apigeninei (găsiți și liberi) [26]. Frunzele conțin ca glicozide ale quercetolului: 3-glucozida [25], 3-ramnoglucozida [25, 26], 3-ramnodiglucozida (quertrină) [25, 27], 3-galactozida (hiperina) [26] și 7-glucozida (quercimetrină) [26];

ale camferolului: 3-glucozida [25], 3-ramnoglucozida [25, 26] și 3-ramnodiglucozida (campetrină) [25, 27];

ale miricetolului: 3-glucozida [25, 26] și 3-ramnoglucozida [25];

ale apigeninei: 6-C-glucozida (saponaretină, izovitexină), 7-O-8-C-diglucozida (saponarină) și 6,8-C-diglucozida [28].

Aceste flavonozide au fost găsite atît în frunzele proaspete cît și în cele prelucrate [25]. Unele din ele apar numai în cantități foarte mici, de exemplu saponarina (0,75 mg%) [28]. Atît cantitativ cît și calitativ, flavonozidele variază în frunze, ca și în alte organe, în funcție de proveniență și de stadiul de dezvoltare al plantei [14, 28].

Alți derivați fenolici întîlniți în frunze sînt umbeliferona [26] și 7-glucozida acesteia (skimina), scopoletina [29], acidul clorogenic [18, 30] și neoclorogenic [18, 31], teogalina (acid 3-monogaloilchinic) [19, 32], acid galic liber [20] și alți acizi fenilcarboxilici [142]. În timpul ofilirii și uscării frunzelor, polifenolii nu suferă modificări chimice apreciabile [18], dar în timpul fermentării au loc transformări chimice, în unele cazuri, esențiale. Unii derivați polifenolici, cum sînt flavonozidele, nu par să sufere transformări oxidative apreciabile [25], dar derivaților flavanici le revine un rol foarte important în procesul de fermentație; ei dau naștere, prin oxidare enzimatică, la două categorii de pigmenți caracteristici, denumiți teaflavine [13, 18, 33—35] și tearubigine [13, 18, 34]. Acești compuși contribuie în proporție de cel puțin 75%, la formarea culorii închise și a gustului ceaiului negru [17, 18]. Dintre catechine, (—)-epigalocatechina, (—)-epigalocatechingalatul și (—)-epicatechingalatul, care împreună formează în frunzele proaspete 10—19%, sînt practic consumate în timpul fermentației, fiind transformate în pigmenți de culoare închisă [16—18].

Teaflavinele sînt derivați bisflavanolici cu structură 1′,2′-dihidroxi-3,4-benzotropolonică [36]. Ele formează un complex de pigmenți benzotropolonici, din care s-au izolat teaflavina și izoteaflavina [13, 37] și esterii acestora cu acidul galic [19, 35], acidul epiteaflavic și 3′-galatul acidului epiteaflavic [35].

Asupra formării și structurii tearubiginelor s-au emis mai multe ipoteze; după unele mai vechi, ar fi produși de oxidare mai complecși decît teaflavinele, formați prin condensarea acestora cu alți bisflavanoli

[18, 19], dar mai nou se consideră că sînt polimeri ai leucoantocianidinelor [34].

Compușii organici care imprimă ceaiului acțiunea stimulantă centrală, sînt bazele purinice, al căror reprezentant principal este cofeina (teina), care se găsește în ceaiurile de diferite proveniențe în cantitate de 1,86—4,91% în frunze uscate [38, 39]. În plantă cofeina este diferit repartizată, organele cele mai bogate fiind frunzele tinere. Conținutul în cofeină scade de la mugurii florali, la prima, a doua, a treia (4,7—2,9%) și la următoarele frunze [17] cît și cu vîrsta plantei [1]. În frunzele proaspete și în ceaiul verde cofeina este în parte legată cu acizi organici, în primul rînd cu acidul clorogenic și cu catechine, iar în frunzele fermentate se găsește mai mult liberă. Cofeina este însoțită de cantități mici de teofilină, teobromină, adenină [1, 40], xantină, hipoxantină [1, 41] și monometilxantină [1].

Se mai găsesc în frunze numeroși alți compuși cu azot și anume proteine (1,66%), care constau din gluteline (82%), prolamine (13,6%), albumine (3,5%) și globuline (0,9%) [42, 43], formate din 16—18 aminoacizi; reprezentarea diferiților aminoacizi variază după tipul de proteină, dar predomină pe ansamblul proteinelor acizii aspartic, glutamic, serina, alanina, treonina și glicina [42].

Sînt prezenți în frunze și numeroși aminoacizi liberi, al căror spectru și cantitate este în funcție de varietate, proveniență și sezon [146]. Se admite că ceaiul de calitate mai bună conține o cantitate mai mare de aminoacizi liberi [44]. În ceaiul coreean verde s-au găsit 0,207—0,516% aminoacizi liberi [9]. În ceaiurile de diferite proveniențe s-au identificat 16—21 aminoacizi liberi [9, 45, 145], principalul și cel mai caracteristic fiind N-etil-γ-glutamina, numită teanină [46], a cărei cantitate variază după varietatea și proveniența ceaiului între 0,44—0,95% [47], iar după alți autori, între 1—2% [30]. Au mai fost găsiți în cantitate mai mare, mai ales în ceaiul verde, acidul aspartic și glutamic, glutamina, serina, treonina, alanina și arginina [44, 46]. S-au mai identificat asparagină, glicină, leucină, lizină, valină, triptofan, fenilalanină și acid α-aminobutiric [45]. Aminoacizii contribuie la aroma ceaiului, fie direct cum este cazul teaninei [47] și a 1-deoxi-1-teaninofructopiranozei [155], fie prin compuși de transformare la care dau naștere în timpul fermentației.

S-a semnalat prezența în frunze a unor nucleotide cum sînt adenin-, guanin- și citozin-nucleotida [1, 48].

O atenție deosebită s-a acordat sistemelor enzimatice din frunze, care joacă un rol important în procesul de fermentație și în formarea aromei ceaiului negru. S-a pus în evidență prezența unor polifenoloxidaze, localizate mai ales în cloroplaste și mult mai puțin în mitocondrii sau vacuole [49, 50, 51], de catecholoxidază [52, 53], peroxidază [54—56], clorofilază [57, 58], ribonuclează [59], tirozinază [55], fosfatază acidă [54, 60], malatdehidrogenază [61], dehidrosikimatreductază [62], 3-deoxi-arabinoheptulozonat-7-fosfat-sintetază, 3-dehidrochinatsintetază, 3-dehidrochinatdehidratază, sikimatdehidrogenază [147], un sistem enzimatic care produce *cis*-3-hexenal și n-hexenal din acid linolenic, respectiv acid linoleic [63] ș.a.

Conținutul în glucide al frunzelor, ca și cel al altor organe, variază cu proveniența și varietatea [64]. S-au găsit în frunze glucidele simple

glucoză, fructoză, arabinoză, riboză, ramnoză, zaharoză, maltoză şi rafinoză [32, 65], precum şi ciclitolul mezo-inozitol [32], glucozo-1,6-difosfat şi zaharozo-6-fosfat [66]. Dintre poliglucide, amidonul apare în cantitate mai mare în frunzele bătrîne; cantitatea de amilopectină din amidon este de 2—3 ori mai mare decît cea de amiloză. S-au observat diferenţe mari în conţinutul de amidon după proveniența frunzelor [67]. Pereţii celulari sînt bogaţi în acid poligalacturonic; ei mai conţin hemiceluloză A cu mult xilan şi hemiceluloză B cu mult glucan, precum şi α-celuloză [68]. Sînt prezente şi protopectine greu solubile, care se degradează pînă la acid pectic în timpul ofilirii frunzelor şi prelucrării lor în ceai negru [69].

Frunzele conţin cantităţi mici de saponine (0,04%). Denumirea de teafolisaponină a fost dată unui amestec de saponine obţinute sub formă cristalină. După hidroliza acidă a totalului de saponine s-au identificat sapogeninele cameliagenină A, baringtogenol C, barigenol R_1, mici cantităţi de barigenol A_1 şi glucidele arabinoză, xiloză, galactoză şi acid glucuronic, precum şi acizii cinamic, angelic şi tiglic. Prin hidroliză parţială s-a obţinut o prosapogenină, probabil un ester angelic al baringtogenolului. Se admite că saponina principală din frunze este formată din baringtogenol C, barigenol R_1, acizii cinamic, angelic şi tiglic, cu partea glucidică formată din arabinoză, xiloză, galactoză şi acid glucuronic [70].

Frunzele conţin şi cantităţi mici de lipide simple şi complexe; dintre acizii graşi participanţi s-au identificat acizii pelargonic, undecilic, lauric, tridecilic, miristic, palmitic ş.a.; acidul stearic a fost găsit numai în ceaiul negru. În timpul fermentării unii acizi graşi (undecilic, tridecilic, miristic) sporesc, alţii scad (pelargonic, lauric, palmitic) [71, 141]. Lipidele complexe sînt reprezentate prin fosfatidilcolină şi fosfatidiletanolamină, care apar în cantitate mai mare în muguri şi frunzele tinere; în cele mai bătrîne, din care se obţine ceaiul de calitate inferioară, predomină galactolipide (mono- şi digalactozildigliceride) [72, 149]. Aproximativ 85% din acizii graşi eliberaţi în timpul prelucrării frunzelor pentru a deveni ceai negru se datoresc autolizei acestor lipide complexe [141].

În fracţiunea lipidică s-au mai găsit β-amirină [73, 74] denumită la început teasterol [75], precum şi α-spinasterol şi stigmast-7-en-3-β-ol. Este de remarcat că genţiobiozida α-spinasterolului este un constituent permanent al frunzelor care nu dispare în timpul fermentării lor [76].

Din frunzele proaspete a fost separată şi o fracţiune de hidrocarburi (0,013%), formată din alcani C_{10}—C_{30}, printre care predomină cei cu C_{29} (25,8%), C_{27} (15,1%) şi C_{25} (10,4%) [6a]. S-au găsit şi doi alcanoli cu catenă mai lungă, C_{30} şi C_{32} [76].

Cantitatea de carotenoide din frunze variază între 0,053—0,151% [77, 78]; s-au identificat fitoen, fitofluen, α- şi β-carotină, zeaxantină, licopină, aurocrom, mutatocrom, criptoxantină, 5,8-epoxicriptoxantină, zeacarotină, 5,6-epoxizeacarotină, violaxantină, luteoxantină şi neoxantină [78—81]. În timpul fermentării frunzelor conţinutul în carotenoide scade cu 50% [78].

Sînt prezenţi în frunze acizi organici, unii volatili, alţii nevolatili, dintre cei din urmă predominînd acizii succinic, oxalic, malic şi citric [82, 83]. Există o corelaţie între calitatea ceaiului şi conţinutul în unii acizi organici. Astfel, ceaiul verde de calitate bună conţine mai mult de 1,2% acid oxalic, cel tare sau inferior, sub 1% [84]. Dintre acizii volatili

Scanned with OKEN Scanner

s-au găsit în frunzele proaspete acizii formic, acetic, propionic, butiric, valerianic, capronic şi oenantic; predomină acidul acetic care reprezintă cam 50% din totalul acizilor volatili. În timpul fermentării apar şi acizii izobutiric, izovalerianic şi izocapronic; se regăsesc în ceaiul negru ceilalţi acizi volatili menţionaţi, dar în cantitate mai mare, excepţie făcînd acidul acetic care scade aproape la jumătate [71].

Frunzele proaspete sînt bogate în vitamină C, ele conţin 600—800 mg% [11a, 85]. S-a mai pus în evidenţă prezenţa vitaminelor B_1, B_2 şi B_3 [85].

Se pot separa din frunzele proaspete, prin antrenare cu vapori de apă cantităţi foarte mici de ulei eteric cu miros caracteristic (0,007—0,014%), format din circa 50 componenţi [152], alcooli, aldehide, acizi şi esteri [86, 87]. Componentul care imprimă mirosul caracteristic este *cis*-3-hexenolul care reprezintă 66—97% din total [86, 88—90a]. Alţi alcooli găsiţi în uleiul eteric sînt: *trans*-3-hexenol (3—6%) [88], *trans*-2-hexenol, *cis*-2-pentenol, l-penten-3-ol, alcoolii metilic, amilic, izoamilic, hexilic, benzilic, feniletilic [86, 90a, 92—94]. Dintre alcoolii terpenici s-au semnalat linaloolul, geraniolul şi nerolul [90a, 92]. S-a făcut observaţia că în ţesuturile lezate mecanic creşte conţinutul în *cis*-3-hexenol [91].

Mai numeroase decît alcoolii sînt aldehidele din uleiul eteric; s-au identificat *trans*-2-hexenal, heptenal, *trans*-2-octenal [86, 89, 92], aldehidele acetică (15,7%), fenilacetică (8,4%), valerianică (0,81%), izovalerianică, butirică (0,30%), izobutirică, propionică (0,20%), formică (0,19%) [49, 86, 90a, 92, 94], capronică [49, 89, 92], cinamică [94, 95], benzoică [90a, 92], *o*- şi *p*-hidroxibenzoică, vanilină, acetonă [94, 95], acetofenonă [90a] şi urme de furfurol [49]. Fracţiunea acidă este formată mai ales din acizii volatili, menţionaţi mai sus, şi din acizii *cis*-3-hexenoic, *trans*-2-hexenoic şi acid salicilic liber sau sub formă de salicilat de metil [86, 89, 90a, 92].

În timpul prelucrării frunzelor pentru obţinerea ceaiului verde, dar mai ales a celui negru, se produc o serie de modificări şi transformări chimice şi enzimatice, care duc la creşterea cantităţii de ulei eteric pînă la 0,027—0,036% [86, 87]; se formează numeroşi componenţi noi [93, 96, 98—102, 140, 153, 154]. În timp ce ceaiul verde este aproape lipsit de aromă, cel negru, fermentat, are o aromă mai mult sau mai puţin puternică caracteristică. Compuşii consideraţi ca purtători ai aromei ceaiului negru se ridică la peste 200 [96]. În timpul fermentării creşte în special numărul şi cantitatea aldehidelor [49, 89, 92]. Aldehida capronică de exemplu sporeşte de circa 4 ori, iar *trans*-2-hexenalul de circa 13 ori [89]. Majoritatea aldehidelor din uleiul eteric al ceaiului negru sînt alchenali şi alchedienali, ceea ce sugerează că ar fi produşi de degradare a unor precursori lipidici. Alte aldehide ca β-ciclocitralul şi safranalul iau naştere probabil din carotenoide; 2-metil-benzaldehida şi 4-metoxi-benzaldehida sînt consideraţi a fi produşi de degradare a compuşilor polifenolici [96]. Unele aldehide provin din desaminarea oxidativă a unor aminoacizi [49, 96]; prin adaosuri de acid α-aminobutiric, valină, leucină sau izoleucină a fost demonstrat experimental că în timpul fermentării a crescut cantitatea de propanal, izobutanal şi pentanal [97]. Chiar în timpul ofilirii frunzelor scade conţinutul lor în unii alcooli, în primul

Scanned with OKEN Scanner

rînd în *cis*-3-hexenol [89], scădere care este şi mai accentuată în timpul fermentării, cînd descreşte şi conţinutul în linalool şi geraniol, care se oxidează în oxizi ai linaloolului. Unii alcooli însă, cum sînt *trans*-2-hexenolul şi 1-penten-3-olul sporesc în timpul fermentării [92, 93]. Indicele de aciditate al uleiului eteric creşte în decursul fermentării, ca urmare a sporirii conţinutului în acizi [87, 89, 92].

Componenţa calitativă a uleiului eteric imprimă o aromă caracteristică ceaiului de anumită proveniență; astfel, în ceaiul negru de Sri Lanka au fost găsite jasmonat de metil, lactona jasminică, 4-octanolidă, 4-nonanolidă, 5-decanolidă ş.a., care conferă ceaiului un miros floral [92].

Prin uscarea frunzelor după fermentare se reduce cu puţin conţinutul în ulei eteric (0,024—0,025%); pierderi mai mari se produc în timpul conservării ceaiului [87].

Rădăcinile. Conţin glucide asemănătoare celor din părţile aeriene, în cantităţi diferite în funcţie de varietate [64]. Glucidele solubile (0,69—0,92%) sînt reprezentate prin glucoză, fructoză, zaharoză, rafinoză şi stachioză; amidonul, mai abundent decît în părţile aeriene, este localizat mai ales în lemnul rădăcinilor (19—20%) [103]. Scoarţa conţine cantităţi relativ mari (4,44—0,05%) de substanţe pectice [46]. Hemicelulozele şi α-celuloza din lemn şi scoarţă sînt formate din glucozani, galactani, xilani, arabani, ramnani şi acid poligalacturonic [46].

În contrast cu părţile aeriene, rădăcinile conţin numai o cantitate foarte mică de polifenoli, care par să fie în relaţie inversă cu glucidele [103]. În rădăcinile tinere s-au găsit polimeri ai leucoantocianidinelor, în cele bătrîne predomină formele lor monomere [24].

Rădăcinile sînt lipsite de cofeină [1]. Sînt prezenţi aminoacizi liberi ca teanină, acid aspartic şi acid glutamic, glutamină, alanină, serină şi acid γ-aminobutiric; în lemnul rădăcinilor a fost găsit în cantitate relativ mare un aminoacid cu structură încă neelucidată, similar cu histidina [46]. S-a pus în evidenţă prezenţa în rădăcini a unei oxidaze [91].

Tulpinile. Conţin derivaţi polifenolici, în cantitate mai mare în partea superioară (11,5%) decît în cea inferioară (5,3%) [17]. Sînt prezente şi leucoantocianidine, care se găsesc, mai ales în tulpinile tinere, şi sub formă oligo- şi polimeră, dar tulpinile mature sînt mai bogate în leucoantocianidine totale decît cele tinere [24].

Se găseşte în tulpină cofeină, în cantitate mai mare în partea superioară (2,5%) decît în cea inferioară (1,4%) [17]. Scoarţa şi lemnul conţin aminoacizi liberi semnalaţi şi în rădăcini şi alte organe, printre care şi teanina, acid γ-aminobutiric ş.a. [46], în cantităţi care variază de la individ la individ [104].

S-au găsit în tulpină glucidele întîlnite şi în rădăcini, cantitatea de amidon fiind mai mică [46], precum şi acizii nevolatili succinic, oxalic, malic şi citric [83]. A mai fost semnalată prezenţa unor gibereline [104] şi a uleiului eteric [152].

Florile. Conţin 2,5—2,8% cenuşe, în care au fost identificate elementele Fe şi Mn [1]. S-a găsit în flori cofeină în cantitate de circa 2%, repartizată inegal, sepalele fiind mai bogate decît petalele [1]. Ca şi în frunze, au fost identificate în flori numai leucoanocianidine simple [24].

Scanned with OKEN Scanner

Florile mai conțin glucide [64], acizi organici nevolatili [83] și o oxidază (tează) [1].

Din polenul florilor a fost izolat un nou flavonol denumit polenitină (8,5,3,4′-tetrahidroxi-7-metoxiflavonă), precum și trei glicozide ale sale denumite polenină a (3-monoglucozida), polenină b (3-ramnoglucozidă) și polenină c [28].

Fructele. Cele tinere, verzi, conțin pînă la 0,6% cofeină [1]. Numeroși aminoacizi liberi găsiți în alte organe sînt prezenți și în fructe, dar nu a fost detectată teanina [46], în schimb apar cantități apreciabile de acid pipecolic [46, 105].

Semințele. Conțin 3,3% cenușă [1]. Uleiul gras din semințe (23—35%) [1] este constituit mai ales din gliceride cu acizi grași nesaturați, major fiind acidul oleic (50,1—86,0% din totalul acizilor); acesta este însoțit de acizii $C_{18:2}$ (8,2—27,9%), $C_{18:3}$ (0,2%), $C_{16:1}$ (0,9%) și de acizii saturați C_{14} (0,1%), C_{16} (3,7—17,2%), C_{18} (0,7—3,3%) și C_{20} (0,4—0,5%), [106, 107]. Semințele mai conțin 18—22% lipide complexe ca fosfatidilcolină, fosfatidiletanolamină și mono- și digalactozildigliceride [72). Din nesaponificabilul uleiului gras au fost izolați α-spinasterol [76] și condrilasterol [143], precum și numeroși alcooli triterpenici: cicloartenol (teasină [74]), 24-metilencicloartenol, parkeol, 24-metilen-24-dihidroparkeol, lanosterol, eufol, butirospermol, tirucalol, tirucal-7, 24-dienol, damaradienol, 24-metilendamarenol, α-amirină, β-amirină, lupeol, germanicol, taraxasterol, γ-taraxasterol, taraxerol, miricadiol [144].

Semințele sînt lipsite de baze purinice; acestea apar numai la încolțirea semințelor [1]. Au fost găsite însă o serie de amine biogene ca metil- și etilamină, dietilamină, propilamină, fenilamină și dibutilamină [108]. Dintre aminoacizii liberi este caracteristic acidul pipecolic, izolat din semințele crude în stare cristalină în cantitate de 0,12%; cu maturarea semințelor conținutul scade la 0,01% [109]. Alți compuși azotați sînt albumine [1] și enzime, ca alcooldehidrogenază [63] și două fitohemaglutinine [151].

Ca în toate organele plantei se găsesc și în semințe acizi organici nevolatili, între care predomină acizii citric și malic [82]. Glucidele simple sînt reprezentate prin glucoză (0,32%), fructoză (0,76%), zaharoză (0,57%), maltoză (0,18%), rafinoză (0,23%) și stachioză (0,09%) [110], iar poliglucidele prin amidon (32,5%) [1].

Semințele sînt relativ bogate în saponine (9—10%) [1, 74, 111]. Totalul de saponine a fost izolat sub formă cristalină și denumit teasaponină [112—114] sau assamină [74]. După hidroliză acidă s-au putut separa mai multe sapogenine, principalele fiind teasapogenolul A (3β,16α, 21β,22α,23,28-hexahidroxiolean-12-en), teasapogenolul B, identic cu baringtogenol C, (3β,16α,21β,22α,28-pentahidroxiolean-12-en) [115, 116] și teasapogenol E (care se deosebește de teasapogenol B prin gruparea 23-oxo) [116]; genine minore sînt teasapogenol C (cameliagenină C) [115, 116], teasapogenol D (cameliagenină A) [116], cameliagenină B și cameliagenină E [114, 115]; sapogenina denumită cameliagenină D [115] s-a dovedit a fi un artefact [116]. În soluția hidrolizatului s-au identificat următoarele glucide: glucoză, galactoză, arabinoză, xiloză și acid glucu-

Scanned with OKEN Scanner

ronic [74, 112, 113, 117]. Saponinele mai conţin acizii tiglic, angelic, izobutiric şi α-metilbutiric [112, 114, 117].

S-a găsit în seminţe şi leucoantocianidine sub formă monomeră şi polimeră, predominînd cele din urmă [24].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Condiţiile climatice regionale şi sezoniere influenţează acumularea principiilor active în diversele organe ale plantei. În multe regiuni frunzele recoltate în lunile de vară au conţinutul cel mai ridicat în catechine, cofeină şi alţi compuşi extractibili, fiind atunci de calitate mai bună [118—121, 150]; spre toamnă conţinutul în compuşi extractibili scade, de ex. în frunzele plantelor cultivate în Georgia (U.R.S.S.) cantitatea de taninuri este în luna septembrie de 1,5 ori şi cea de aminoacizi de 2,5 ori mai mică decît în luna iunie [122]. Conţinutul de N total şi de proteine din frunze atinge valoarea maximă în luna mai, scade apoi, pentru a atinge valoarea minimă în septembrie. Aminoacizii liberi scad şi ei considerabil pînă în luna august [123]. Glucidele solubile şi hemiceluloza în schimb sporesc vara şi ating conţinutul maxim în septembrie-octombrie [123, 124]. Clorofila sporeşte din mai pînă în septembrie, în timp ce activitatea clorofilazei este maximă în luna mai, apoi scade [58]. Variaţii sezoniere s-au înregistrat şi în cazul compuşilor volatili din uleiul eteric [125].

În regiuni cu climă tropicală, cum sînt India sau Africa centrală, conţinutul frunzelor în derivaţi polifenolici, îndeosebi în catechine simple, este mai mare în sezonul ploilor [16, 126]; condiţiile de climă afectează mai ales conţinutul în (—)-epigalocatechingalat şi (—)-epicatechingalat, care joacă rolul cel mai important în formarea compuşilor de condensare caracteristici ceaiului negru [126, 127]. Glucidele totale şi pectinele sporesc în sezonul uscat, iar activitatea polifenoloxidazei scade în acest sezon. Conţinutul în cofeină, proteine, azot total şi flavonoli nu prezintă diferenţe între sezonul ploios şi cel uscat. În general, ceaiul de calitate mai bună se obţine în sezonul uscat [128]. În regiunile tropicale altitudinea influenţează favorabil acumularea catechinelor, iar temperatura mai joasă şi umbrirea plantei pe cea a compuşilor volatili care contribuie la aroma ceaiului [2].

Irigarea culturilor determină creşterea conţinutului în catechinele cele mai importante (—)-epigalocatechingalat şi (—)-epicatechingalat [14, 120]. Tunderea mlădiţelor, care se aplică pentru dirijarea creşterii pe orizontală a ramurilor, are ca efect scăderea conţinutului de amidon din rădăcini şi tulpină, cel de hemiceluloză şi α-celuloză prezentînd modificări neglijabile [123].

Un volum mare de cercetări a fost consacrat, mai ales în timpul din urmă, influenţei fertilizării. Există unele controverse cu privire la eficacitatea îngrăşămintelor azotate minerale, rezultatele experimentale obţinute de diferiţi autori fiind cîteodată contradictorii. După unii autori, efectul predominant al N mineral constă în micşorarea conţinutului

Scanned with OKEN Scanner

frunzelor în (—)-epicatechine [126]; glucidele solubile ar fi pozitiv influențate, în timp ce glucidele totale ar scădea [123]. După alți autori, efectul azotului depinde de doza administrată; la doze mari de N (400—500kg/ha) s-a consemnat creșterea conținutului în taninuri, cofeină, aminoacizi liberi și alți compuși extractibili [121, 129, 130], pe cînd doze moderate (150—200 kg/ha) au favorizat atît producția de frunze, cît și calitatea lor, îndeosebi conținutul în catechine [14, 120, 121, 129, 131]. Felul azotului mineral nu este lipsit de importanță; după unii autori, NH_4NO_3 are un efect mai bun decît $(NH_4)_2SO_4$ asupra acumulării taninurilor, aminoacizilor liberi și altor compuși extractibili; acumularea de N total și proteine este puțin acentuată [132]. Alții au raportat însă că $(NH_4)_2SO_4$ este de preferat față de NH_4NO_3, uree sau ureaform [133], mai ales în condiții de irigare [120]. S-au comunicat însă și rezultate bune obținute cu uree, conținutul frunzelor în glucide totale, cofeină [156], aminoacizi și mai ales în teanină, marcînd un spor, iar ceaiul obținut fiind de calitate mai bună [46, 90b]. După unii autori, ureea și NH_4NO_3 ar da și o producție mai mare de frunze [90b]. În general se afirmă că N administrat sub formă de NH_4^+ este mai eficient decît sub formă de NO_3^-, planta îmbogățindu-se în N total, glucide reducătoare, clorofilă, Mn, Fe, Al [134] și amidon în rădăcini [157].

Fertilizarea cu PK mărește producția de frunze și conținutul lor în catechine totale, mai ales în principalele (—)-epicatechine; suplimentarea cu doze moderate de N ar potența efectul PK [131, 135], dar doze mari de N micșorează acest efect [131]. După alți autori fertilizarea numai cu PK ar da frunze de calitate mai bună decît cu NPK, azotul influențînd negativ calitatea lor [133]. Urmărită în culturi hidroponice, lipsa de K se manifestă printr-o dezvoltare anevoioasă a rădăcinilor și prin culoarea brună pînă la violetă a frunzelor adulte, dar creșterea în înălțime a plantei nu este afectată [4].

Suplimentarea fertilizării minerale cu NPK prin adăugare de combinații ale zincului (1 kg/ha), mărește conținutul frunzelor în catechine totale; doză mai mare (5 kg/ha) micșorează acest conținut [136]. Unii cercetători au comunicat că adăugarea de Mg la îngrășămintele minerale nu influențează nici conținutul frunzelor în taninuri și alți compuși extractibili, nici calitatea ceaiului [137]. Din contră, alți autori afirmă că Mg ar determina o mărire considerabilă a producției de frunze [158] și a conținutului lor în catechine totale, în primul rînd în principalele (—)-epicatechine, precum și în alți compuși extractibili, ceea ce duce la îmbunătățirea calității ceaiului verde și negru [138].

A fost cercetat și efectul unor substanțe de creștere asupra conținutului frunzelor în principii active. S-a observat că în general plantele stropite cu soluții 0,01% de acid giberelic, giberelină A, acid 3-indolilacetic sau acid 1-naftilacetic, conțin mai puțină cofeină și mai multe taninuri în comparație cu plante de control; totuși, unele amestecuri între acești fitohormoni au determinat o creștere semnificativă a conținutului în cofeină [139]. S-a mai făcut observația că esterii catechinelor cu acid galic au efect stimulativ, iar catechinele simple, un efect inhibitor asupra creșterii plantei [14].

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, vol. II, 1931, p. 778.
2. J. TILLMANS şi R. STOHECKER, în A. BÖMER, A. JUCKENACK şi J. TILLMANS, „Handbuch der Lebensmittelchemie", J. Springer, Berlin, 1934, vol. VI, p. 110.
3. P. WAJDA şi D. WALCZYK, *Przem. Spozyw.*, **28**, 435 (1974).
4. S. KAWAI, „Japan Potass. Symp. Papers", Tokyo, (1959), 1961, p. 77.
5. K. ISAGAI, *Kascigaku Zasshi*, **25**, 350 (1974).
6. S. K. KOBAKHIDZE et al., a. *Prikl. Biokhim. Mikrobiol.*, **7**, 243 (1971); b. *Trudi Gruz. Inst. Subtrop. Khoz.*, **16**, 533 (1974).
7. H. MATSUMOTO et al., *Plant Cell. Physiol.*, **17**, 627 (1976).
8. H. N. HASSELO, *Tea Quart.*, **36**, 122 (1965).
9. JUNG JAI-KIE et al., *Hanguk Yougy. Hak. Chi.*, **6**, 187 (1973).
10. T. D. SETH et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **9**, 124 (1973).
11. K. IZUMI, a. *Kascigaku Zasshi*, **17**, 327 (1966); b. *Eiyo To Shokuryo*, **25**, 573 (1972).
12. T. KAJITA, *Nippon Shok. Kog. Gakkaishi*, **10**, 311 (1963).
13. D. T. COXON et al., *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 5241; *Tetrahedron*, **28**, 2819 (1972).
14. K. M. DZHEMUKHADZE et al., *Biull. Nauch. Issled. Inst. Chain. Prom. Gruz. SSR*, **3**, 37 (1960); *Biokhimiya*, **26**, 649 (1961); „Fenolnye Soedin Ikh. Biol. Funkst. Mater. Vses. Simp.", (1966), 1968, p. 196.
15. T. K. ŞALAMBERIDZE et al., *Soob. Akad. Nauk Gruz. SSR*, **54**, 697 (1969).
16. I. S. BHATIA şi R. ULLAH, *J. Sci. Food Agric.*, **19**, 535 (1969).
17. I. S. BHATIA, *Two and a Bud*, **10**, 2, 28 (1963).
18. E. A. H. ROBERTS, *Chem. and Ind.*, **1956**, 985; **1957**, 1354; **1961**, 1170; *J. Sci. Food Agr.*, **9**, 212 (1958).
19. E. A. H. ROBERTS şi M. MYERS, *J. Sci. Food Agr.*, **9**, 701 (1958); **10**, 167, 176, (1959); **11**, 153, 158 (1960).
20. M. TSUJIMURA, *Proc. Japan Acad.*, **36**, 506 (1960); **39**, 376 (1963).
21. D. J. MILLIN et al., *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 717 (1969).
22. M. TSUJIMURA şi E. TAKASO, *Nippon Kagaku Kaishi*, **29**, 407 (1955).
23. M. NAKAGAWA şi H. TORII, *Agr. Biol. Chem.*, **28**, 497 (1964).
24. G. I. FORREST şi D. S. BENDALL, *Biochem. J.*, **113**, 741, 757 (1969).
25. E. A. H. ROBERTS et al., *J. Sci Food Agric.*, **7**, 253, 637 (1956); **8**, 72 (1957).
26. K. G. MIKABERIDZE şi I. I. MONIAVA, *Khim. Prir. Soedin*, **8**, 805 (1972); **10**, 84, 519 (1974).
27. Y. TAKINO şi H. IMAGAWA, *Nippon Kagaku Kaishi*, **36**, 943 (1962).
28. Y. SAKAMOTO, *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 959 (1969); **34**, 919 (1970); *Chagyo Shik. Kenk. Hokoku*, **5**, 75 (1969).
29. K. G. MIKABERIDZE et al., *Khim. Prir. Soedin*, **8**, 238 (1972).
30. R. A. CARTWRIGHT et al., *J. Sci. Food Agric.*, **5**, 597 (1954); *Chem and Ind.*, **1955**, 1062.
31. L. VUATAZ et al., *J. Chromatog.*, **2**, 173 (1959).
32. R. A. CARTWRIGHT şi E. A. H. ROBERTS, *J. Sci. Food Agr.*, **5**, 593, 600 (1954).
33. Y. TAKIMO et al., *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 4019; *Canad. J. Chem.* **45**, 1949 (1967).
34. A. G. BROWN et al., *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 1193; *Nature*, **221**, 742 (1969); *Phytochemistry*, **8**, 2333 (1969).
35. T. BRYCE et al., *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 2789; **1972**, 463.
36. D. J. CATTELL şi H. E. NURSTEN, *Phytochemistry*, **15**, 1967 (1976); **16**, 1269 (1977).
37. W. D. OLLIS et al., *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 5241.
38. T. DABROWSKI, *Rocz. Pantsw. Zakl. Hig.* **12**, 499 (1961).
39. B. FĘCAK şi M. STRUHAR, *Prum. Potravin*, **21**, 17 (1970).
40. A. KOSSEL, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **21**, 2164 (1890); **23**, 225 (1892).
41. T. SUZUKI şi E. TAKAHASHI, *Biochem. J.*, **146**, 79 (1975).
42. T. MIZUNO şi S. KITAGAWA, *Nippon Shok. Kog. Gakkaishi*, **12**, 227 (1965).
43. M. K. GOGOBERIDZE et al., *Soob. Akad. Nauk Gruz. SSR*, **73**, 189 (1974).
44. S. KATO şi T. SUZUKI, *Nippon Shok. Kog. Gakkaishi*, **18**, 388 (1971).

Scanned with OKEN Scanner

THEOBROMA CACAO L.

Arborele *Theobroma cacao* L. *(Sterculiaceae)* este originar din America Centrală (Mexic) și din pădurile ecuatoriale ale Americii de Sud. Dintre cele circa 12 varietăți cunoscute, sînt cultivate în primul rînd două: var. *forastero* cu semințe avînd miez de culoare violacee, care reprezintă 4/5 din producția mondială și var. *criollo* cu semințe avînd miezul albicios, care furnizează produsul comercial cel mai apreciat; ele se cultivă azi în diverse regiuni cu climă ecuatorială din America de Sud, Africa, Asia și Indonezia, între 20° latitudine nordică și sudică.

Utilizare practică găsesc semințele, care pentru a deveni produs comercial sînt întîi fermentate, apoi uscate și în fine torefiate. Fermentația, de natură în primul rînd alcoolică, este cauzată de *Saccharomyces theobròma* Preyer. Prin aceste tratamente, semințele, care proaspete sînt astringente, cu gust amar, lipsite de aromă, dobîndesc gust și aromă plăcută, specifică, și o culoare caracteristică; totodată se înlesnește detașarea și îndepărtarea tegumentului seminal. Semințele astfel pregătite, constituite în cea mai mare parte din cotiledoanele cărnoase, sînt măcinate, formînd *Massa cacaotina,* care servește la prepararea ciocolatei. Prin presare se separă din *Massa cacaotina* untul de cacao *(Oleum Cacao, Butyrum Cacao).* Turtele rămase după presare se macină și formează pulberea de cacao. Semințele fermentate și uscate, dar netorefiate poartă denumirea comercială de semințe sau boabe crude.

Toate aceste produse sînt utilizate atît ca alimente, cît și ca medicamente și corectoare de gust. Datorită valorii lor nutritive și energetice mari, sînt recomandate la debili și convalescenți. Untul de cacao, avînd temperatura de topire în jur de 35°, este un bun excipient pentru supozitoare, ovule, unguente, pomezi. Tegumentul seminal servește ca materie primă pentru extragerea teobrominei.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Semințele

Substanțe anorganice. Semințele crude conțin 5—8% apă, valorile inferioare fiind valabile pentru semințele fără tegument, cele superioare pentru cele cu tegument, acesta din urmă conținînd 10—12% apă [2, 9]. Asupra conținutului în cenușă al semințelor fermentate și torefiate și asupra compoziției sale s-au făcut numeroase cercetări [1—3]. Atît conținutul în cenușă cît și componența ei diferă după proveniență [2—4]. În semințele fermentate cenușa variază între 2,6—5% [1, 3, 5], în cele fermentate și degresate între 6,61—7,87% [2], iar în cele torefiate și degresate, între 5,85—7,78% [2].

Scanned with OKEN Scanner

In cenușa semințelor fermentate s-au găsit următoarele elemente: K, Na, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Al, Mn, Co, Si, P [2, 3], Mo [6], B [1, 6], Br (0,04 mg%) [7] și Cd [77]. Cenușa este deosebit de bogată în K_2O (30,0—36,73%), MgO (15,15—17,56%) și P_2O_5 (27,74—40,46%), formînd împreună circa 90% din total; K variază sistematic în funcție de anotimp, cantitatea cea mai mare găsindu-se în luna martie și cea mai mică în luna octombrie [6]. Cenușa este săracă în Na_2O (0,52—4,17), Fe_2O_3 (0,18—0,63%) și SiO_2 (0,13—0,24%) [1, 8, 9]. Cantitățile foarte mici de Cu (1,34—4,00 mg%) [1, 10] nu ar fi, după unii autori, un component normal [1].

Tegumentul seminal este mai bogat în cenușă decît semințele fermentate formate aproape numai din cotiledoane; el conține 8,16—15,36% cenușă [1, 3], și este totodată mai bogat în Ca, Mg și Fe [3]; Cu a fost de asemenea găsit în cantitate mai mare (6—10,8 mg%) [1].

Compuși organici. Semințele proaspete și cele fermentate sînt foarte bogate în lipide, conținutul variind între 48,04—53,98% [1, 2, 5], iar în cazul celor torefiate între 49,23—57,71% [1, 2]. Ele sînt inegal repartizate în diversele părți ale seminței; embrionul (germene) care reprezintă 0,7—0,8% din greutatea seminței, conține un ulei gras fluid, de consistență vîscoasă, în cantitate de 3,2—4,5% [1, 11]; în tegumentul seminal, care reprezintă circa 14% din sămînță, se găsesc numai 1,9—2,5% [11]. Cotiledoanele, care formează 85% din sămînță, conțin un ulei gras de consistență solidă, în cantitate de circa 50% din greutatea lor [1]. Lipidele sînt constituite din gliceride ale unor acizi grași saturați și nesaturați, din totalul cărora cei saturați reprezintă în uleiul gras din germeni, tegument și cotiledoane, 38,6—48,1%, 50,1—55,5%, respectiv 59,7—65,3%, acidul oleic 9,8—44,8%, 31,9—40,5% respectiv 30,8—37,1%, iar acidul linoleic, 14,8—42,3%, 7,8—14,5%, respectiv 2,7—4% [11]. Dintre acizii saturați, predomină acidul stearic (30—37,1%) și acidul palmitic (24—28,3% din totalul lor) [12—16]; s-au mai identificat în cantități foarte mici acizii $C_{12:0}$ (0,1%), $C_{14:0}$ (0,1—0,7%), $C_{15:0}$ (urme), $C_{16:1}$ (0,3—0,7%), $C_{17:0}$ (0,2—0,4%), $C_{17:1}$ (urme), $C_{18:3}$ (0,1—0,2%), $C_{20:0}$ (0,8—2,3%), $C_{20:1}$ (1,0%), $C_{22:0}$ (urme) [12—17]. Acizii grași se găsesc sub diferite combinații ca oleopalmitostearină (50—57%), oleodistearină (10—22,2%), palmitodioleină (7,4%), stearodioleină (5,8%), oleodipalmitină (3,7%), trioleină (1,1%), tristearină, palmitodistearină, palmitooleostearină etc. [18—20].

Deși nesaponificabilul uleiului gras din germeni și din tegument reprezintă un procent mult mai mare (7,9—15,6% și respectiv 7,1—14,5%) decît cel din uleiul gras din cotiledoane (0,20—0,34%) [11], componența lor este similară, ea înglobînd hidrocarburi alifatice ca n-nonacosan, fitosteroli ca stigmasterol și α- și β-sitosteroli și probabil un amestec de hidrocarburi terpenice cu moleculă mare [11]. În nesaponificabilul untului de cacao, pe lîngă hidrocarburi alifatice saturate (n-nonacosan) și fitosteroli (stigmasterol și sitosterol), s-au mai găsit cantități mici de glicerol liber [1] și triterpena (+)-α-amirilenă (neo-ursa-3,12-dienă) [21].

Lipidele mai cuprind 1—2% lipide polare, din care 70% sînt glicolipide, iar 30% fosfolipide; dintre cele din urmă s-au separat și identificat fosfatidildicolină (36—40% din totalul de fosfolipide), lisofosfatidilcolină, fosfatidiletanolamină și fosfatidilinositol [22, 23]. Componența și

raportul între diversele lipide variază în decursul dezvoltării şi coacerii fructelor [82].

Seminţele crude conţin numeroase glucide. Poliglucidele sînt reprezentate prin amidon (5—8%), celuloză (9,3—15%), pentozani (1,5—2,4%) [1, 5] mai ales în tegumentul seminal, mucilagii şi pectine [24]. În pulpa seminţelor, ca oligo- şi monoglucide (14,25% [81]) se găsesc zaharoză (componentul principal) [25—27, 81], rafinoză [25, 27], stahioză, melibioză, aminotrioză, planteoză, verbascoză [27], glucoză, fructoză [25, 26, 81], galactoză şi sorboză [25, 26]. În timpul fermentării seminţelor, conţinutul în glucoză şi fructoză creşte în detrimentul zaharozei [28], iar la torefiere glucidele scad. Seminţele mai conţin inozitol, manitol şi pentitol, manitolul fiind componentul principal (68%) din totalul glucidelor tegumentului seminal [81]. În seminţele de diferite proveniente s-au găsit aceleaşi glucide dar în proporţii diferite, atribuite perioadelor diferite de recoltare, cît şi condiţiilor de fermentare şi uscare [26].

Printre compuşii azotaţi un loc special îl ocupă bazele purinice, care contribuie la acţiunea farmacologică a seminţelor, reprezentate prin teobromină (0,5—3,35%, în medie 2,80% p.u.) [29—32] şi cofeină (0,10—1,29%, în medie 0,60%) [29, 31], însoţite de cantităţi mici de teofilină (0,2 mg%) [32], adenină (55 mg%) şi guanină (10 mg%) [8, 30]. Conţinutul în baze purinice totale variază după provenienţă, între 1,40—3,29% [5, 31], de asemenea proporţia între teobromină şi cofeină; astfel, seminţele ce provin din Africa conţin mai multă teobromină şi mai puţină cofeină decît cele din America [31]. Cantitatea de purine variază şi cu faza de vegetaţie a plantei; creşte remarcabil în fructe şi seminţe după 12 săptămîni de la înflorire pînă la maturarea completă. În stadiul iniţial, cînd seminţele se prezintă ca o masă mucilaginoasă, cantitatea celor două baze purinice, teobromina şi cofeina, este neglijabilă [33]. Tegumentul seminal conţine de asemenea baze purinice; în cel al seminţelor proaspete cantitatea lor este mică (0,03—0,76%) [1], dar în decursul procesului de fermentare are loc o migrare a purinelor din cotiledoane spre tegument, unde pot atinge mai mult de 1,5% [1, 34]; de aceea, tegumentul îndepărtat după fermentare poate servi la extragerea industrială a teobrominei.

Dintre aminoacizii liberi s-au identificat acizii aspartic şi glutamic, alanina, arginina, asparagina, cistina, fenilalanina, histidina, leucina, izoleucina, norleucina, lizina, prolina, tirozina, treonina, triptofanul, serina, valina, metionina [29, 35, 36, 83] şi tiramina [75]. Spectrul şi cantitatea aminoacizilor diferă după provenienţă, în unele seminţe lipsind cisteina [37] sau metionina [36]. Conţinutul în aminoacizi variază între 14,1—26,7 mg% [29]; în timpul fermentării, cantitatea lor scade uşor [36], iar în timpul torefierii mai mult, ajungînd la 10,1—19,0 mg% [29]. Proteinele care se găsesc în cantitate de 9,5—11,8% [5, 38] conţin atît înainte cît şi după torefiere, mai ales acizii glutamic şi aspartic, arginină, leucină şi izoleucină; lizina scade în timpul torefierii pînă la dispariţie [29]. Metionina n-a fost găsită printre aminoacizii din proteine [38]; de asemenea nici albumine sau globuline [35].

Alţi compuşi cu azot din seminţe sînt trigonelina (0,04—0,053%) care scade în timpul torefierii (0,03—0,045%) [29], precum şi amide ale 5-hidroxitriptaminei cu acizii behenic şi lignoceric (0,1—1,0 mg%), loca-

Scanned with OKEN Scanner

lizate mai ales în tegumentul seminal, care suferă de asemenea pierderi în timpul torefierii [39].

Un rol important în transformările chimice care se produc în semințe în timpul fermentării și torefierii îl joacă compușii polihidroxifenolici, care se găsesc în cele proaspete în cantități de circa 6,2% [5]. Ei sînt formați în principal din catechine, leucoantociani și antociani. Catechinele (1,09—1,35%) [40] sînt reprezentate în primul rînd prin (—)-epicatechină (40—50% din totalul de catechine), (+)-catechină (15—20%) și alți doi compuși catechinici încă neidentificați [40—42]. În semințele proaspete s-au găsit atît leucocianidină, cît și glucozida acesteia [41]. Tot din semințe proaspete s-au izolat doi antociani, 3-α-arabinozida cianidinei și 3-α-galactozida cianidinei [42]. Flavonoidele menționate, care se găsesc în semințele proaspete sub formă monomeră [41], se transformă parțial în timpul fermentării în compuși complecși, de un grad mai mic sau mai mare de condensare, începînd de la dimeri, pînă la taninuri și flobafene; s-au separat dimeri leucoantocianidinici, care în mediu acid pun în libertate (—)-epicatechină, 3′,4′,5,7-tetrahidroxiflavan-2,3-diol etc. [41, 43, 44]; dintr-un dimer de tip antocianidin-catechină s-a separat după hidroliză un derivat de (—)-epicatechină, care s-a dovedit a avea acțiune antineoplazică [45]. Flobafenele care se formează mai ales în timpul uscării, imprimă culoarea caracteristică pulberii de cacao, fiind cunoscute sub numele de „roșu de cacao". În formarea acestui complex, rolul cel mai important îl joacă (—)-epicatechina, ea constituind substratul major al polifenoloxidazelor implicate în procesul de îmbrunire al semințelor. Leucoantocianidinele care se găsesc în semințele nefermentate în cantitate apropiată de cea a catechinelor contribuie foarte puțin la formarea flobafenelor [46].

Dintre acizii fenolici, semințele conțin acizii *p*-hidroxibenzoic, protocatechic, vanilic, siringic, *o*- și *p*-hidroxifenilacetic, *p*-cumaric și ferulic [44]. S-a semnalat și prezența acidului *p*-cumarilchinic [46] și a esculetinei [44]. În afară de acizii aromatici, semințele mai conțin acizii: lactic (0,11—0,71%), oxalic (0,24—0,43%), succinic (0,02—0,07%), malic (0,02—0,10%), citric (0,56—1,32%), tartric, gluconic [47, 48], formic, acetic, butiric, valerianic [48, 49] și fosforic [47, 48]. În timpul fermentării se modifică raportul între acizi; astfel, conținutul în acid citric scade, iar cel în acid lactic crește [47]. Unii dintre acizi, mai ales cei volatili, se găsesc atît liberi cît și legați; raportul între acizii liberi și legați poate fi un indiciu al gradului de fermentare [49]. Aroma neplăcută a semințelor anumitor varietăți se datorește conținutului prea mare în acizii lactic, acetic, butiric, valerianic și fosforic, iar un gust prea acid, unei cantități prea mari de acid citric și acid acetic [48].

Prin antrenare cu vapori de apă s-a obținut din semințe fermentate, din care s-a îndepărtat cea mai mare parte de lipide, un ulei eteric în cantitate de numai 0,001% [50], care conține în principal (+)-linalool (peste 50%) pe lîngă care s-au mai identificat acetat, propionat și butirat de amil, butirat și propionat de hexil, acizii valerianic, capronic, caprilic, n-caprinic, precum și un compus azotat cu miros neplăcut. Parte din componenții uleiului eteric se consideră a fi genuini (linaloolul), alții s-au format în timpul fermentării [51].

Scanned with OKEN Scanner

Gustul şi aroma seminţelor care se definitivează mai ales prin torefiere, se datoresc unor compuşi în parte volatili. În ultima vreme s-au identificat în seminţele torefiate peste 300 asemenea compuşi [52—56, 74]; se poate distinge o fracţiune bazică, una acidă şi alta neutră [57]. Dintre substanţele identificate, cele mai caracteristice sînt: aldehidele acetică, izobutirică şi izovalerianică, 5-metil-2-fenil-2-hexanal, furfural-(2), metildisulfid, acid acetic, acetat de izopentil [57], pirazine substituite [56, 58], piridine, chinoxaline, oxazoli, chinoline, aminobenzoat de metil [58], dicetopiperazine [59], tiazoli ca 4-metil-5-(2-hidroxietil)-tiazol şi 4-metil-5-viniltiazol [53]. Gustul amărui specific produselor obţinute din seminţe de cacao torefiate, se atribuie unui compus complex, format prin interacţiunea dintre teobromină şi dicetopiperazine [59].

Seminţele conţin o serie de enzime ca polifenoloxidaze [60], glicozidaze [41, 42], oxidaze, proteinază [61], metilesterază [24], invertază diastază [1, 79], rafinază, casează, emulsină [1]. Vitaminele din seminţele crude sînt reprezentate mai ales prin cele din grupa B: vitamina B_1 (0,18—0,24 mg%), B_2 (0,18—0,41 mg%), B_6 (0,088 mg%), biotină (0,0155 mg%), acid pantotenic (0,77 mg%), acid nicotinic (1,5 mg%), piridoxină (0,08 mg%), acid folic, [5, 62]. Exceptînd biotina şi acidul nicotinic, cantitatea vitaminelor scade prin torefiere, iar acidul folic dispare cu totul [62]; s-au mai detectat uneori cantităţi foarte mici de aflatoxină B_1 (0,5 μg%) [63].

Fructele

Substanţe anorganice. Fructele conţin 9,9% cenuşă cu 63,9% K_2O, 6,8% Na_2O, 9,6% P_2O_5, 5% CaO, 4,3% MgO şi 4,7% SO_3 [1].

Compuşi organici. În pulpa fructelor se găsesc glucide simple, pectine (2,7—2,9% [80]) şi poliglucide care pun în libertate prin hidroliză arabinoză şi galactoză [1, 24]. Pulpa conţine şi o serie de enzime ca pectinmetilesterază [64], invertază, rafinază, casează, oxidaze, proteaze [1].

Fructele tinere sînt lipsite de baze purinice; în mezocarpul celor coapte se găseşte teobromină şi cofeină [65].

Sînt de asemenea prezenţi polihidroxifenoli mai ales în fructele tinere care scad pe măsură ce fructele se maturează. S-au identificat (—)-epicatechină, leucoantocianidine şi 3-α-arabinozida cianidinei [46].

Frunzele

Substanţe anorganice. S-a găsit în frunzele uscate 13,65% cenuşă cu 45,28% SiO_2, 14,67% K_2O, 15,6% CaO, 10,9% SO_3, 5,6% P_2O_5 şi 6,6% MgO [1]. Conţinutul frunzelor în B variază între 0,392—2,5 mg% [70]. Raportul între N, P, K, Ca şi Mg se modifică cu anotimpul şi vîrsta frunzelor [78].

Compuşi organici. În frunzele tinere este prezentă teobromina (0,30—0,55%) şi urme de cofeină [65]. Pe măsură ce frunzele îmbătrînesc, conţinutul în alcaloizi scade, astfel încît în cele adulte se mai găsesc doar urme [65, 66].

Dintre compuşii polihidroxifenolici flavonoidici, frunzele conţin, ca dealtfel toate ţesuturile plantei, catechine, în special (—)-epicatechină

Scanned with OKEN Scanner

și leucoantocianidine, găsite mai ales în cotiledoane și frunzele tinere; odată cu îmbătrînirea frunzelor, conținutul scade [46, 76]. S-a identificat, ca și în fructe și semințe, 3-α-arabinozida cianidinei [46, 67]. Frunzele conțin și flavone; cotiledoanele numai 3-glucozida și 3-galactozida quercetolului, pe cînd frunzele mature în special izovitexină, însoțită de cantități mici de vitexină și 7-glucozide ale apigeninei, luteolinei și chrisoeriolului [76]. Dintre acizii fenolici, care sînt de asemenea mai abundenți în frunzele tinere, au fost găsiți acizii cafeic, *p*-cumaric și clorogenic, precum și un acid complex care prin hidroliză pune în libertate acid cafeic; acizii ferulic și sinapic apar numai sporadic. Tot în frunze tinere s-a identificat acidul *p*-cumarilchinic [46]. Alți acizi organici prezenți în frunze sînt acizii oxalic, tartric și glicolic [66].

Frunzele mai conțin glucoză, tanin, colină și amine volatile [66], precum și carotenoide. Dintre acestea din urmă s-au identificat luteina, neoxantina, violaxantina, α- și β-carotină [68].

Florile. Pe lîngă 3-α-arabinozida cianidinei (găsită și în frunze și fructe) florile mai conțin și 3-β-galactozida cianidinei (idaină), în cantități aproximativ egale [46].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

S-au făcut cercetări cu privire la influența solului și a factorilor ecologici asupra dezvoltării plantei și producției de semințe. În Nigeria și Ghana fertilizarea cu N și P a dat rezultate bune [6, 69]. Adaosul de K este recomandat numai la solurile sărace în acest element. Unele varietăți sînt cu deosebire sensibile la lipsa de B din sol [70]. Administrarea de îngrășăminte mărește conținutul semințelor în P și Mn și micșorează pe cel în Cu și Mo. Cantitatea diverselor elemente minerale nu este influențată de irigarea sau de umbrirea plantelor [6].

Frunzele sînt mai bogate în azot solubil dacă fertilizarea se face cu uree, decît cu N sub formă de NO_3^- sau NH_4^+. S-a urmărit variația periodică a N, P, K, Ca și Mg în frunze crescute în plină lumină sau în semiumbră [71].

Producția de semințe și calitatea lor sînt afectate de nematode din genul *Pratylenchus, Thylenchus, Meloidogyne, Trichodorus* și *Xiphinema*, care pot fi combătute cu Mocap, Nemacur sau dibromoclorpropan [72]. În plantele infectate cu virusuri s-au constatat modificări ale conținutului de glucide [73].

Bibliografie

1. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, vol. II, 1931, p. 770.
2. S. ANSELMI et al., *Boll. Lab. Chim. Prov. Bologna*, **10**, 209 (1959).
3. V. S. GRYUNER et al., *Nauch. Trud. Mosk. Inst. Nar. Khoz.*, **49**, 17 (1968).
4. J. KLEINERT, *Rev. Intern. Chocolat.*, **18**, 262 (1965).
5. H. LANGE, *Süsswaren*, **13**, 8, 10, 12 (1969).
6. R. G. LOCKARD și J. C. BURRIDGE, *Ann. Bot. (London)*, **29**, 377 (1965).
7. E. MARTIN și C. BERNER, *Mitt. Lebensm. Hyg.*, **63**, 118 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

THYMUS VULGARIS L.

Specia *Thymus vulgaris* L. *(Labiatae=Lamiaceae)* este un mic subarbust, de 20—40 cm înălțime, cu tulpina lignificată în partea inferioară și cu aspect de tufă globuloasă, veșnic verde, cunoscut la noi sub numele de cimbru. Crește spontan pe terenuri stîncoase și calcaroase din regiunea mediteraneană pînă la 1 000 m altitudine, în Spania, sudul Franței, vestul și sudul Italiei, Grecia. În celelalte regiuni ale Europei se cultivă pînă în nord, în Norvegia. Cultura speciei s-a introdus și în America de Nord și în nordul Africii. În regiunile sudice planta este perenă. Fiind sensibilă la îngheț, cultura ei se menține în centrul și nordul Europei numai anuală sau bienală.

Se cunosc mai multe forme, dintre care două sînt mai importante; f. *capitatus* Willk. et Lange și f. *verticillatus* Willk. et Lange; din aceste forme s-au creat două soiuri mai frecvent cultivate și anume „cimbrul francez de vară" și „cimbrul german de iarnă", ultimul fiind mai rezistent la temperaturi joase.

Specia a fost utilizată încă din antichitate ca plantă medicinală și condimentară. Se recoltează herba în floare fără părțile lemnoase sau numai vîrfurile înflorite, pentru obținerea drogului *Herba Thymi* care se cerne de regulă după uscare pentru îndepărtarea tulpinilor. Ca plantă medicinală este apreciată pentru acțiunea sa antitusivă, antiseptică și antispasmodică. Prin antrenarea părților aeriene cu vapori de apă se obține uleiul eteric, care pe lîngă întrebuințare în medicină ca bactericid și antihelmintic, găsește utilizare în parfumerie și cosmetică.

Cimbrul este totodată o plantă meliferă.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Herba

Substanțe anorganice. Herba proaspătă are un conținut în apă de 66—75%. Herba uscată conține 5,73—10,16% cenușă [1—3], și 1,23% CaO, 1,19% K, 0,042% Na, 0,43% P_2O_5, 24,7 mg% Fe, 0,06 mg% Mo, 2,6 mg% Zn, 0,46 mg% Cu [4] și 7,4—19,2 mg% Mn [4, 5].

Compuși organici. Principalul component de interes practic din herba este uleiul eteric, a cărui cantitate variază în funcție de factori genetici și ecologici. Dintre cele două soiuri, francez și german, primul este mai bogat în ulei eteric [6], s-au găsit în herba soiului francez 0,12—0,90% p.p. și 2,5—2,6% p.u. [7—10], iar în cea a soiului german 0,2—0,5% p.p. [9, 10] și 0,4—2,5% p.u. [7—11].

Scanned with OKEN Scanner

Florile și frunzele conțin mult mai mult ulei eteric (peste 2%) decît tulpinile (0,4%), care reprezintă 36% din herba [10, 12, 13], de aceea se recomandă îndepărtarea tulpinilor prin cernere, operație care nu este întotdeauna menționată la drogul analizat, ceea ce contribuie la discrepanța datelor analitice din literatură.

Componenții principali ai uleiului eteric sînt fenoli, în special timolul și carvacrolul. Cantitatea fenolilor, ca și raportul între ei, variază în limite largi, datorită în primul rînd factorilor genetici [11, 14]. Uleiul eteric din soiurile francez de vară și german de iarnă, conține între 20—50% fenoli [8, 10]; cel spaniol este mai bogat (50—60%) [15]. S-au găsit însă și valori mai mari, 60—85% [10, 16, 17] sau mai mici 14% [18]. În uleiul eteric francez și german predomină, de regulă, timolul, mai rar carvacrolul, sau un amestec din ambii fenoli [10, 16].

Uleiul eteric de diferite proveniențe mai conține:

hidrocarburi terpenice: *p*-cimen [10, 15, 17, 19—24], α-pinen [10, 19—24], β-pinen [10, 20—24], camfen [20, 22—24], γ-terpinen [20, 22—24], mircen [22—24], limonen [20—24], Δ^3-caren [20, 24], triciclen [23], fenchen, *p*-mentan, menten, sabinen, terpinolen, α-felandren, β-felandren [22], *trans*-sabinenhidrat, cariofilen [23], cadinen [22]; prin extragerea uleiului eteric genuin din perii glandulari cu ajutorul unei micrometode speciale s-au putut identifica și santen, α-tujen și *trans*-ocimen [67];

compuși oxigenați: 1,8-cineol [19, 21, 23], 1-borneol, linalool [10, 17, 19—25], geraniol [17, 20, 22, 24], tetrahidrogeraniol, nerol, citronelol [22], terpinen-1-ol(4) [17, 22, 23], α-4-terpineol [20, 22—24], *trans*-γ-tujanol [20], alcool fenchilic, pinocarveol [23], farnesol, nerolidol [24], alcool amilic [17], 2-metil-6-metilen-2,7-octadienol [20], pinocarvonă [23], timolmetileter [19], carvacrolmetileter [23], acetat de bornil [19—22, 25], acetat de linalil [19, 20, 22, 24, 25], acetat de geranil [20, 22, 23], fenchonă, tujonă, citronelal, propionat de linalil, acetat de terpinil, acetat de neril, valerianat de linalil [22].

Raportul între componenții uleiului eteric variază după proveniență [68]. În flora spontană s-au găsit populații în care alți componenți decît fenolii predomină, sau se găsesc în cantitate mare alături de timol și carvacrol. Se menționează populații în care predomină β-cimen cu timol și carvacrol sau linalool sau linalool cu geraniol și borneol [20] sau borneol (20—27%) [26] sau 1,8-cineol [27]; în Franța se semnalează 7 chemotipuri cu: geraniol, linalool, α-terpineol, tujanol-4 sau terpineol-4, timol și carvacrol [28], *cis*-mirtenol [69].

Timolul și carvacrolul au fost găsiți pentru prima oară într-o plantă nu numai sub formă liberă antrenabilă cu vapori de apă ci și legați, ca glucozide și galactozide [29].

Pe lîngă terpenoidele din uleiul eteric planta mai conține acizi triterpenici, ca acid ursolic (1,5% în frunze și 0,10% în tulpini) [30—32], acid oleanolic [31, 32] și saponine triterpenice [33—35].

S-au izolat din herba o serie de flavonoide, mai ales derivați de luteolină și apigenină [31, 36, 53, 66]: 7-β-glucozida și 7-diglucozida luteolinei, 7-β-glucozida și 7-diglucozida apigeninei, 6-cafeat de luteolin-7-β-glucopiranozil și 6-cafeat de apigenin-7-β-glucopiranozil; mai sînt prezenți în cantități foarte mici alți derivați de luteolină, apigenină și scu-

Scanned with OKEN Scanner

telareină [53]. Se menţionează şi prezenţa taninurilor (circa 10%) [8, 9, 37].

Dintre acizii fenilpropanici s-au găsit acizii cafeic, clorogenic şi rozmarinic [31, 36, 38]. Acestuia din urmă i se atribuie acţiunea antioxidantă a cimbrului [38].

Drogul mai conţine planteoză [39], pentozani (14,47%) [37], un amestec de parafine (în frunze, 0,43%, în care predomină n-triacontanul) [40], vitamina B_1 [41], vitamina C (173 mg% în frunze uscate) [42], lipide 2,1—2,7% [2], proteine 6,8—9,1% [2].

Seminţele. Conţin ulei gras bogat în acid linolenic (54—62% din totalul acizilor graşi), [43—45], pe lîngă care s-au mai găsit acizii α-hidroxilinolenic (13,3%), norlinolenic (2%) [43], palmitic (1,6—4,8%), stearic (1,8%), oleic (7—18%) şi linolic (12—14%) [43—45].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Variaţia compoziţiei a format obiectul multor cercetări [6, 11, 46—49]. Conţinutul de ulei eteric în herba creşte şi atinge valorile maxime în perioada de formare a bobocilor florali pînă la înflorire completă [50—52], după care scade [48, 49]. Dacă se recoltează herba în plină înflorire (iunie/iulie), planta se regenerează şi conţinutul în ulei eteric creşte din nou, atingînd maximul la a doua înflorire (septembrie) [9, 13, 54, 55]; recolta a doua are chiar un conţinut de ulei eteric mai mare (1,34—2,50%), în comparaţie cu prima (1,13—2,1%) [11, 13, 52, 54]. Plantele mai bătrîne sînt mai bogate în ulei eteric decît cele tinere. Producţia cea mai bună de ulei eteric se obţine în al treilea an de vegetaţie, cînd depăşeşte pe cea din anul al doilea cu 33% [12, 50, 54].

Cu privire la variaţia compoziţiei uleiului eteric constatările sînt uneori contradictorii. În timp ce unii autori au observat numai modificări neînsemnate [19], alţi autori au găsit variaţii importante chiar la componenţii principali [20, 54].

Uleiul eteric şi conţinutul său în timol sporesc în paralel [50], de la începutul îmbobocirii şi pînă la deplina înflorire, timolul putînd creşte de la 40 la 60% [54]; după înflorire începe să crească conţinutul în carvacrol în detrimentul timolului [6]. Linaloolul, care prezintă variaţii mari după proveniență (4—60%), pare să rămînă la acelaşi nivel în decursul perioadei de vegetaţie [20]. În general însă, o anumită componentă poate la un moment dat să devină dominantă, iar în altă fază de vegetaţie să scadă pînă la nedecelabil; la anumiţi indivizi γ-terpinenul se poate găsi la începutul vegetaţiei în concentraţie de 13%, pentru ca după o lună să scadă la 0,80% iar în cursul verii să crească din nou la valoarea iniţială. Se remarcă în general diferenţe mari între indivizi cu privire la curbele de variaţie ale diverselor componente. Compoziţia uleiului eteric din frunzele în boboc este diferită de cea a frunzelor mature chiar în aceeaşi fază de vegetaţie [22].

Afirmaţia că conţinutul de ulei eteric din herba nu ar fi supus unor variaţii diurne [54], este contrazisă de numeroase alte constatări [19, 56]; între orele 14 şi 15 se înregistrează un maxim [6, 9, 13, 50] iar la miezul nopţii un minim [6]. Momentul maxim diferă însă, după cum planta se

Scanned with OKEN Scanner

găsește înainte, în timpul sau după înflorire. Conținutul maxim poate să atingă de trei ori conținutul minim [57]; în tot acest timp componența uleiului nu se modifică [6].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Pe lîngă factorii genetici, o serie de factori externi ca temperatura, umiditatea aerului, intensitatea și timpul insolației, precipitațiile etc., sînt răspunzători de variațiile mari constatate în conținutul de ulei eteric al plantei [52].

Cimbrul fiind o plantă mediteraneană, este sensibilă la temperaturile joase ale iernilor continentale, înghețînd ușor. Zilele însorite cu temperaturile înalte au o influență favorabilă asupra conținutului în ulei eteric [11, 58]; plantele sînt mai bogate în ulei eteric în luna august (cînd temperaturile sînt mai ridicate) decît cele care ajung în același stadiu de dezvoltare în luna iulie [51]. Unii autori au găsit însă că temperaturile joase și timpul umed sînt mai favorabile decît temperaturile înalte și timpul uscat [59], iar alți autori au constatat că atît temperaturile prea înalte, cît și cele prea joase influențează negativ acumularea uleiului eteric [60].

Influența climei se răsfrînge și asupra componenței uleiului eteric; s-a făcut observația că uleiul eteric al plantelor din regiunile nordice are un conținut mai mare în fenoli decît cel al plantelor din regiunile sudice [9]. Umiditatea ridicată determină o scădere în conținutul de timol și totodată o creștere a linaloolului [61].

Solul argilos, sărac în azot și neîngrășat, influențează favorabil rezistența plantelor la îngheț, oprindu-le de a mai înflori toamna, tulpina putîndu-se lignifica astfel mai bine; pe sol îngrășat planta îmbobocește pînă toamna tîrziu, iar tulpina insuficient lignificată îngheață ușor [13].

Îngrășămintele au de asemenea efect asupra conținutului în ulei eteric [47]. Rezultate bune s-au obținut prin fertilizare cu săruri de potasiu sau superfosfat [62]. Conținutul plantei în ulei eteric este influențat și de alte măsuri agrotehnice; astfel, cel al plantelor din anul al doilea de cultură depinde de momentul în care s-a recoltat herba în primul an și de înălțimea pînă la care s-a tăiat planta. Conținutul în ulei eteric al recoltelor din anul al doilea de cultură sînt cu atît mai mari cu cît planta a fost tăiată în primul an mai sus de la sol (5—10 cm, față de numai 1—2 cm) [52].

Hidrazida maleică mărește numărul glandelor oleifere de pe corolă și bractei precum și producția de ulei eteric, pe cînd acidul giberelic are efect contrar [70].

În experiențe întreprinse cu 60 de ierbicide, cele mai bune rezultate s-au obținut prin tratarea plantelor la începutul dezvoltării (6 frunze bazale) cu 0,2 kg/ha Desmetrin. Producția de frunze, conținutul lor în ulei eteric, ca și conținutul acestuia în fenoli n-au avut de suferit [63]. În general s-a făcut observația că plantele din cultură au, în comparație cu cele din flora spontană, un conținut mult mai mare în ulei eteric, care este mai bogat în *p*-cimen și 1,8-cineol [6].

Scanned with OKEN Scanner

Ameliorarea în vederea obţinerii de soiuri valoroase, s-a urmărit atît prin selecţie, cît şi prin poliploidie şi hibridare. S-a constatat că componenţa uleiului eteric la poliploizi, realizaţi în cadrul sortului german de iarnă, este identică cu aceea a diploizilor [19]. În Cehoslovacia s-au realizat hibridări între *T. vulgaris,* soiul „Aroma" creat anterior [64] şi *T. marschallianus* Willd; hibrizii au avut un conţinut mai mare în ulei eteric (maximum 4,15%) decît genitorii, iar conţinutul în fenoli a fost egal sau mai mare decît al altor soiuri. Din aceeaşi încrucişare s-au obţinut hibrizi cu ulei eteric fără fenoli, dar conţinut ridicat în citral (21%) [65].

Bibliografie

1. A. TREBS. *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie, 8,* 189 (1965).
2. J. D. DILLER, *Dtsch. Heilpfl.,* **8,** 109 (1942).
3. R. FISCHER, *Pharmazie,* **10,** 46 (1955).
4. G. TÖLGYESI, *Herba Hung.,* **4,** *2,* 183 (1965).
5. K. C. KUHN şi W. LENGERICH, *Deut. Apoth. Ztg.,* **92,** 800 (1952).
6. B. WEIS şi H. FLUECK, *Pharm. Acta Helv.,* **45,** 169 (1970).
7. E. F. HEEGER şi C. ROSENTHAL, *Pharmazie,* **4,** 389 (1949).
8. D. ENNET şi M. LUCKNER, *Pharmazie,* **21,** 100 (1966).
9. F. AUSTER şi J. SCHÄFER, „Arzneipflanzen", Lieferung 11, G. Thieme, Leipzig, 1957.
10. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie-Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 208.
11. E. SCHRATZ, *Dtsch. Heilpfl.,* **8,** 120 (1942); *Pharm Weekbl.,* **92,** 781 (1957).
12. B. AKACIC şi J. PETRICIC, *Pharmazie,* **11,** 628 (1956).
13. C. ROSENTHAL, *Pharm. Ind.,* **10,** 22 (1943); *Dtsch. Heilpfl.,* **9,** 36 (1943).
14. I. L. DE KEUNING, *Pharm, Weekbl.,* **87,** 353 (1952).
15. E. GUENTHER, *Amer. Parfümer,* **24,** 291 (1929); *Drug Cosmet. Ind.,* **42,** 307 (1938); „The Essential Oils", Van Nostrand, New York, vol. III, 1949, p. 748.
16. Y. R. NAVES, *France Parfums,* **2,** 23 (1959).
17. C. RUNTI şi G. BRUNI, *Boll. Chim. Farm.,* **99,** 435 (1960).
18. J. MEINHARD, *Pharmazie,* **12,** 414 (1957).
19. W. MESSERSCHMIDT, *Planta Med.,* **12,** 501 (1964); **13,** 56 (1965).
20. R. GRANGER et al., *France Parfums,* **6,** 225 (1963); *Bull. Trav. Soc. Pharm. Lyon,* **9,** 113 (1965); *Compt. Rend.,* **258,** 5539 (1964); **260,** 2619 (1965); **267,** 1886 (1968); *Phytochemistry,* **11,** 2301 (1972).
21. H. POPESCU, *Farmacia (Bucureşti),* **23,** 153 (1975).
22. E. SCHRATZ şi H. HÖRSTER, *Planta Med.,* **19,** 160 (1970).
23. G. F. RUSSEL şi K. V. OSLON, *J. Food. Sci.,* **37,** 405 (1972).
24. M. S. KARAWYA şi M. S. HIFNAWY, *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists.,* **57,** 997 (1974).
25. I. I. GERED-CSEGEDI, *Farmacia (Bucureşti),* **18,** 485 (1970); **24,** 61 (1976); Teză, Fac. farm. Cluj-Napoca, 1971.
26. H. RICHARD, *Perfümerie Kosmet.,* **56,** 287 (1975).
27. A. F. COSTA, *Boll. Escola Farm. Univ. Coimbra,* **5,** 96 (1945).
28. R. GRANGER şi J. PASSET, *Compt. Rend.* Ser. D., **273,** 2350 (1971); *Phytochemistry,* **12,** 1683 (1973).
29. K. SKOPP şi H. HÖRSTER, *Planta Med.,* **29,** 208 (1976).
30. C. H. BRIESKORN et al., *Arch. Pharm.,* **285,** 290 (1952).
31. W. AWE et al., *Pharm. Zentralhalle,* **98,** 356, 433 (1959); *Naturwiss.,* **46,** 558 (1959); *Deut. Apoth. Ztg.,* **102,** 794 (1962).
32. E. J. ROWE et al., *J. Am. Pharm. Assoc.,* **38,** 122 (1949).
33. L. KROEBER, *Pharm. Monatsh.,* **2,** 72 (1924).
34. M. ROBERG, *Arch. Pharm.,* **275,** 84 (1937).

Scanned with OKEN Scanner

VALERIANA OFFICINALIS L.

Specia lineană *Valeriana officinalis* L. este considerată de unii autori o specie colectivă, polimorfă, variabilă, în care sînt cuprinse mai multe subspecii sau varietăţi. Alţi autori consideră subspeciile specii independente [1, 2, 3]. Cele mai cunoscute şi cultivate sînt *V. sambucifolia* Mikan. (*V. officinalis* var. *sambucifolia* Neil.), *V. collina* Wallr. (*V. officinalis* var. *tenuifolia* Vahl.), *V. exaltata* Mikan. (*V. officinalis* var. *latifolia* Vahl.), *V. procurrens* Wallr., *V. pratensis* Dierb. şi *V. officinalis* var. *angustifolia* Miq. (valeriana japoneză). Subspeciile diferă între ele ca număr de cromozomi. *V. exaltata* Mikan este diploidă (2n=14), *V. collina* Wallr. şi *V. pratensis* Dierb. sînt tetraploide, iar *V. sambucifolia* Mikan şi *V. procurrens* Wallr. sînt octoploide [3—5]. Diferenţa între aceste subspecii sau varietăţi se reflectă în unele caractere morfologice, ca mărimea şi forma frunzelor, robusteţea tulpinii, dispoziţia florilor în inflorescenţă, dimensiunea şi desimea rădăcinilor, prezenţa sau absenţa stolonilor [3, 4].

Specia *V. officinalis* L. *(Valerianaceae)*, plantă ierboasă perenă, cunoscută la noi sub numele de valeriană sau odolean, este o specie eurasiatică. Ea poate fi găsită în flora spontană din aproape toată Europa, precum şi în Asia septentrională. Se cultivă intens în numeroase ţări europene; a fost introdusă în cultură şi în S.U.A.

Valeriana este una din cele mai vechi plante medicinale, cunoscută din antichitate. Abia în secolul al XVIII-lea i s-a recunoscut însă acţiunea sedativă centrală, azi fiind larg întrebuinţată ca sedativ nervos şi antispasmodic. În scop medicinal se recoltează rizomul cu rădăcini, *Rhizoma cum radicibus Valerianae*.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Rizomul şi rădăcinile

Substanţe anorganice. În stare proaspătă rizomul şi rădăcinile au o umiditate de 66—80%. Pentru cenuşa din rizomul şi rădăcinile uscate s-au găsit valori care variază în limite foarte largi (3,34—22,32%), în funcţie de puritatea produsului, media fiind considerată 6,91% [6—10]. Astfel, într-un produs în care s-a determinat 19% cenuşă, 10—11% a fost nisip [10]. În rădăcini s-au găsit 13% Ca p.u., 0,199% K [11], precum şi Mg [12], mai ales sub formă de săruri cu acizii maleic şi valerianic [13]. În cenuşă s-a mai identificat Mn [12].

Compuşi organici. Elucidarea naturii principiilor biologic active a format obiectul multor cercetări. S-a considerat multă vreme că princi-

Scanned with OKEN Scanner

palul component răspunzător de acțiunea farmacologică a drogului este uleiul eteric, respectiv unii din compușii săi. Toată planta conține ulei eteric, dar cele mai bogate sînt părțile subterane [27], în care uleiul eteric este inegal repartizat, cele mai bogate fiind, de obicei, rădăcinile principale, apoi rădăcinile secundare și la urmă rizomul [3]. Există însă și afirmații că rizomul ar fi mai bogat în ulei eteric decît rădăcinile [19]. Conținutul în ulei eteric al rădăcinilor variază mult în funcție de subspecie sau varietate, proveniență, vîrsta plantei și momentul de recoltare [10, 14—17]. În rădăcinile proaspete, cantitatea de ulei eteric este foarte mică, între 0,05—0,22% [18]. Unii componenți ai uleiului eteric se formează în timpul uscării drogului, din glicozide și alți compuși precursori, care se scindează și se transformă în prezența enzimelor [12]. În rădăcinile uscate s-au găsit valori între 0,20—2,43% [3, 10, 14, 19—25]. Dintre rădăcinile subspeciilor sau varietăților, cele mai bogate în ulei eteric sînt cele de *Valeriana officinalis* var. *angustifolia* (valeriana japoneză), care conține de obicei 4—8% p.u. ulei eteric [10, 14] (dar și numai 0,6—1,5% [26]). Rădăcinile acestei specii servesc la extragerea uleiului eteric de valeriană comercial, cunoscut sub numele de ulei de Kesso [14].

În cadrul speciei colective *V. officinalis* se remarcă nu numai o varietate morfologică, ci și una biochimică, care se traduce atît prin diferențe cantitative ale conținutului în ulei eteric, cît și prin diferențe în ce privește componența lui [16].

În uleiul eteric de diferite proveniențe s-au identificat următorii componenți: (—)-pinen, (—)-camfen [10, 14, 28, 29], dipenten [10, 29], citren (care ar putea fi un amestec de (—)-β-pinen, γ-terpinen și (+)-limonen) [10, 14], *p*-cimen [29], hidrocarburi sesquiterpenice de tip azulen [10] și cariofilen [28], (—)-borneol [10, 14, 28], terpineol [10, 14] și esteri ai borneolului, ca formiat (1,08%), acetat (0,96%), butirat (1,07%), dar mai ales izovalerianat (9,54%) de bornil [14, 28, 30].

Izovalerianatul de bornil, care imprimă mirosul caracteristic drogului, a fost considerat multă vreme drept principalul principiu activ, răspunzător de acțiunea sedativă; în timpul conservării drogului sau din cauza unei uscări nemenajate, el hidrolizează sub acțiunea unor enzime, punînd în libertate borneol și acid izovalerianic, care imprimă un miros și mai puternic. De aceea, s-a recomandat stabilizarea rădăcinii proaspete. Acidul izovalerianic liber a fost găsit în drog de diferite proveniențe în cantități care variază în limite largi (0,25—1,40%) [10, 13]. După cum reiese din cercetări mai recente, izovalerianatul de bornil nu se găsește în rădăcinile proaspete, ceea ce lasă să se presupună că prezența lui în drogul uscat, se datorește formării din precursori în timpul uscării și conservării [31].

Uleiul eteric din rădăcina de valeriană japoneză conține, pe lîngă compușii găsiți în uleiul eteric din drogul european, și unii compuși specifici, cum sînt: kesan, alcool α-kesilic, kanoconol, acetat de α-kesil, acetat de kesanil, acetat de kanoconil, kesolglicol, monoacetat de kesolglicol, diacetat de kesolglicol [10, 14, 26, 32—36] și eugenol [26].

Compoziția uleiului eteric diferă și după țesutul în care se formează. Se pot distinge uleiuri eteric de tip hipodermă, protodermă, cortex și caliptră; cel aparținînd ultimelor trei tipuri se aseamănă în compoziție, care este destul de simplă; uleiul eteric de tip hipodermă se di-

Scanned with OKEN Scanner

ferenţiază de cele din urmă prin unele componente noi, cum sînt pulegonă, citronelal, linalool şi acetat de linalil [37].

Deoarece s-a constatat experimental că uleiul eteric, respectiv componenţii săi, acoperă doar 28—30% din acţiunea drogului [38], s-au intensificat investigaţiile asupra altor grupe de compuşi biologic activi. Prin extragere cu diferiţi solvenţi s-au separat din rădăcini un număr mare de compuşi, dintre care unii farmacologic activi. Prezenţa unora dintre aceştia, ca şi cantitatea în care au fost obţinuţi, variază după proveniență şi după starea rădăcinii supuse extracţiei (proaspătă sau uscată) [31, 39]. Dintr-un extract eteric s-au separat o fracţiune acidă şi una neutră, în cantităţi de 0,043—0,238 respectiv 1,245—2,360%; de obicei, rădăcinile proaspete sînt mult mai bogate în aceste două fracţiuni decît cele uscate [39]. Din aceste fracţiuni s-au izolat acizii formic, acetic, butiric, izovalerianic, malic, hesperetinic (acid izoferulic), behenic [39], valerenic [39, 40] şi valerenolic (acid 1-hidroxivalerenic) [31, 39], precum şi acid acetilvalerenolic, ultimii trei de structură sesquiterpenică [39]. Acidul valerenic s-a dovedit a avea o pronunţată acţiune antispastică, similară cu a papaverinei. Tot din rădăcină proaspătă sau stabilizată s-a obţinut un acid ester, care prin hidroliză pune în libertate acizii izovalerianic şi oxiizovalerianic [41]. Ca acizi s-au mai izolat din rădăcini acizii cafeic şi clorogenic [42, 43, 44].

Rădăcina de valeriană este bogată în derivaţi terpenici. În afară de terpenele amintite la uleiul eteric şi de acizii terpenici, s-au mai izolat prin extracţie cu solvenţi organici, mai ales din rădăcini proaspete, un număr mare de terpene, în special sesquiterpene ca: β-bisabolen, arcurcumen [31], valen sub formă de 4 izomeri (α-, β-, γ- şi ϑ- [45], α-valen identic cu β-elemen, iar β- şi ϑ-valen pot fi transformate în guaiazulenă [31]), maaliol [31, 45, 46], valenol (cu caracteristici de proazulenă) [45], valerianol (alcool sesquiterpenic biciclic) [47], ledol [31], un alcool sesquiterpenic biciclic levogir izomer cu guajolul [31, 48], un alcool sesquiterpenic biciclic dextrogir, izomer cu eudesmolul, un alcool probabil α-kesilic [31], azulene [10, 29] şi cetonele sesquiterpenice valeranona (jatamansona) [31, 45, 48—50], valerenona (cetonă nesaturată) [45], faurinona (cetonă biciclică cu un inel contractat) [26]. Din rădăcina proaspătă s-au mai izolat (—)-mirtenol sub formă de acetat şi izovalerianat [31, 45], un fenol denumit valerianafenol (kriptenol) [45], eugenol şi izoeugenol sub formă de izovalerianaţi [51]. O parte din aceşti compuşi au fost ulterior identificaţi şi în uleiul eteric obţinut prin antrenare cu vapori de apă [29, 51].

În unele cercetări mai vechi s-a pus în evidenţă prezenţa în rădăcini a unor glicozide, denumite valeride [42, 52, 53]. Valerozida A cu formula empirică $C_{36}H_{60}O_6$ a fost extrasă din rizom şi rădăcini (0,044% p.u.), fără a i se stabili structura [54]. Tot ca şi compuşi hidrolizabili s-au semnalat esteri care pun în libertate acid izovalerianic [39, 45]. Lucrări recente au reuşit să clarifice structura acestor esteri. Ei au la bază derivaţi terpenoidici de tip iridoidic, cu grupări funcţionale epoxidice şi hidroxilice, cele din urmă esterificate cu diverşi acizi ca izovalerianic, acetic, izocapronic, β-acetoxiizovalerianic. Denumirea care li s-a dat de valepotriate (valtrate), indică structura lor şi planta din care s-au extras

[55—57]; în rădăcini sînt localizate în spațiile intercelulare din scoarța primară [58]. Fiind instabile, mai ales în mediu alcalin și termolabile, se degradează repede în cazul cînd uscarea rădăcinilor nu se face menajat, unul din produșii de degradare fiind baldrinalul, lipsit de acțiune farmacologică. Valepotriatele s-au dovedit însă a fi farmacologic foarte active, răspunzătoare în mare parte de acțiunea sedativă cntrală a drogului [59]. Conținutul drogului în valepotriate variază în funcție de subspecie, soi, proveniență, de felul cum a fost uscat și de timpul de stocare, între 0,043—0,55% [60, 61] iar în rădăcina proaspătă sau proaspăt uscată menajat între 0,63—1,80% [29, 61]. Din totalul de valepotriate s-au izolat mai multe componente ca valtrat, care reprezintă circa 80—90% din total, dihidrovaltrat (dihidro-5,6-valepotriat) (1—5%), acevaltrat (acetoxivalepotriat) (0,5—2%), izovaleroxi-hidroxididrovaltrat (5—15%) [29, 57, 62—66], 7-epi-deacetilizovaltrat [67].

Pe lîngă valepotriatele conținînd numai grupări ester s-au mai găsit iridoide esterificate și glicozidate, cum este valerosidatul [55, 66] cît și valepotriate conținînd halogeni, ca valeclorina și valeridina [67].

Compuși cu caracter bazic au fost semnalați în rădăcini încă mai de mult. Primii compuși bazici izolați sub formă de săruri cristaline, au fost denumiți chatinină (0,0075% p.u.) și valerină (0,0025%), fără să li se stabilească formula brută și structura [68]. Au urmat numeroase alte semnalări despre prezența în rădăcini a unor baze, unele volatile, în cantități foarte mici (0,0025—0,015%) sau mai mari (0,20%) [52, 53, 69—73]. Primul reprezentant izolat din rădăcină stabilizată (0,01%) este piril-α-metilcetona cu acțiune sedativă similară cu a drogului [41]; ulterior s-a separat din rădăcina uscată o bază cuaternară hidrosolubilă (0,03%), care prin hidroliză eliberează actinidină, cu structură terpenoidică de tip iridoidă cu un nucleu piridinic [74—76]; acest alcaloid principal, N-(*p*-hidroxifeniletil)-actinidina, este însoțit de un alcaloid secundar, care are o grupare hidroxilică la metilul de la nucleul piridinic [74], și de valerianina, cu grupare metoxilică legată la metilul inelului piridinic [81]. Actinidina ca atare a fost de asemenea găsită în rădăcini uscate [75—80, 103]. De curînd s-a izolat încă un alt alcaloid de o structură nouă, caracterizat ca 3-(2,7-naftiridil)-metilcetonă (dipiridilmetilcetonă) și denumit valerianonă [76, 80, 105].

Alți compuși azotați din rădăcini sînt amida acidului izovalerianic [76] și colina [76, 44]. Diferitele subspecii și soiuri de valeriana au un conținut diferit de colină; cantitatea cea mai mare s-a găsit în *V. officinalis* ssp. *collina* (0,28—0,30% p.u.) [44]. S-au pus în evidență numeroase enzime ca β-glucozidază, oxidaze, peroxidaze, catalază, lipază, linamarază [10, 12, 82].

Rădăcinile conțin amidon [13], zaharoză și glucoză [82].

În fracțiunea lipidică s-au identificat acizii palmitic, stearic, arachic, oleic, linoleic și linolic [10]; β-sitosterolul a fost izolat atît liber [45, 31], cît și sub formă de stearat [31].

Au mai fost semnalate parafine [31], hidrocarburi acetilenice ca 1-tridecen-3,5,7,9,11-pentaină [83], rășini [82], flavonoide [10], cum sînt quercetol, camferol, apigenină, luteolină și diosmetină, libere și sub formă de glicozide [84].

Scanned with OKEN Scanner

Herba. Conţine de asemenea ulei eteric, dar în cantitate mică [13, 104]. În uleiul eteric din frunzele bazale s-au identificat acizi terpenici, α- şi β-pinen, limonen, cariofilen, γ-terpineol, borneol, acetat de izobornil şi izovalerianat de bornil [37, 104]. Acizii valerianic şi izovalerianic premerg apariţia uleiului eteric fiind precursori în formarea β-pinenului şi a γ-terpineolului [37].

În frunze s-au identificat flavonozide avînd ca agliconi quercetol, luteolină, diosmetină şi apigenină (urme) [85]. Herba mai conţine colină şi anume 0,24—0,27% în tulpină, 0,4—0,58% în frunzele rozetei bazale şi 0,24—0,30% în frunzele caulinare [41].

Variaţia compoziţiei chimice în decursul dezvoltării plantei

Mulţi cercetători consideră că rădăcinile au un conţinut mai mare în ulei eteric toamna decît primăvara şi recomandă recoltarea drogului în lunile octombrie—noiembrie [5, 25, 86—88], chiar pînă în februarie [18]. Alţi cercetători au găsit, însă, că în primul an de vegetaţie rădăcinile sînt bogate în ulei eteric pînă prin mijlocul lunii august, apoi acesta începe să scadă, atingînd valoarea minimă la sfîrşitul lunii octombrie (cu o diferenţă în conţinut pînă la 60%) [29]; în al doilea an rădăcinile ar fi mai bogate în ulei eteric primăvara (aprilie—mai) [23, 89, 90], înainte de înflorire, în perioada de creştere intensă [24], conţinutul minim situîndu-se în timpul înfloritului şi al coacerii fructelor [24, 86]. S-a mai afirmat că rădăcinile recoltate în toamna primului an de vegetaţie conţin mai mult ulei eteric (pînă la 28%) decît cele recoltate în primăvara anului doi de vegetaţie [5, 19].

Compoziţia calitativă a uleiului eteric, care variază mult cu provenienţa [29, 91], rămîne aceeaşi în decursul perioadei de vegetaţie [29].

Plantele tinere sînt pînă la începutul lunii iulie relativ bogate în valepotriate (0,97—1,14% p.u.), apoi conţinutul scade discontinuu cu circa 30% pînă la sfîrşitul lui octombrie. Între sporirea conţinutului în valepotriate şi creşterea în greutate a rădăcinilor există un paralelism pînă în luna septembrie, după care rădăcinile continuă să crească în greutate, dar conţinutul în valepotriate rămîne constant; se recomandă, în consecinţă, ca recoltarea rădăcinilor să nu întîrzie mult după sfîrşitul lunii septembrie. Conţinutul în valepotriate prezintă şi o variaţie diurnă; s-a înregistrat un maxim la ora 19 (0,93%), o valoare ceva mai scăzută în jurul orei 6 (0,86%) şi un minim la ora 15 (0,55%) [29]. În Egipt conţinutul uleiului eteric din rădăcini în esteri s-a găsit a fi maxim în sezonul de iarnă (19,29%) [90].

Urmărindu-se variaţia colinei pe faze de vegetaţie, s-a constatat existenţa unui maxim toamna, atî în frunzele rozetei bazale cît şi în rădăcini [44].

INFLUENŢA FACTORILOR EXTERNI

Valeriana creşte pînă la altitudini foarte mari (2 400 m). Altitudinea pare să fie favorabilă acumulării uleiului eteric, dar nu şi producţiei de rădăcini; cultivîndu-se aceeaşi populaţie la diferite altitudini s-a consta-

Scanned with OKEN Scanner

tat că la 450 m conținutul în ulei eteric a fost cu 13%, iar la 200 m cu 3% mai mare decît la 100 m altitudine, dar producția de rădăcini a scăzut [3]. Există însă și relatări care contestă o influență specifică a altitudinii asupra producției de rădăcini sau a conținutului în ulei eteric [92].

Condițiile meteorologice influențează destul de mult acumularea principiilor active [18]. Planta suportă mai bine temperaturile joase decît ridicate, cele mai favorabile fiind cele medii; conținutul rădăcinilor în ulei eteric este negativ influențat de temperaturi prea ridicate sau prea joase [5]. Valepotriatele sînt corelate invers cu temperatura zilei: cînd aceasta scade, cantitatea lor crește [29]. Umiditatea în sol, precum și precipitațiile sînt favorabile acumulării uleiului eteric [21]. Experiențe întreprinse în vase de vegetație au demonstrat că producția cea mai bună de rădăcini și conținutul cel mai ridicat în ulei eteric se obțin dacă solul are o umiditate de 60% din capacitatea sa, umiditatea mai mare (80%) sau mai mică (40%) reducîndu-le [3]. Pentru valepotriate nu s-a găsit vreo corelație între cantitatea lor și precipitații [29, 93].

Tipul de sol determină variații în habitusul rădăcinilor, dar nu influențează conținutul lor în ulei eteric sau în valepotriate [58].

Dintre măsurile agrotehnice, timpul de însămînțare sau de plantare și distanța dintre plante nu par să aibă vreo influență asupra conținutului în ulei eteric [3]. Unii cercetători au obținut prin îndepărtarea inflorescențelor o creștere, uneori substanțială, a producției de rădăcini și a conținutului în ulei eteric [3, 88].

Înmulțirea vegetativă ar duce comparativ cu înmulțirea generativă, după opinia unora, la o ușoară creștere a producției de rădăcini și a conținutului în ulei eteric [92], după a altora n-ar avea o influență netă asupra acumulării uleiului eteric sau a valepotriatelor [94]. Modul de înmulțire, ca și perioada plantării sau semănării, influențează însă momentul cînd conținutul în ulei eteric este maxim. Astfel, la plantele înmulțite vegetativ, cantitatea maximă în ulei eteric și acid izovalerianic a fost găsită în a doua jumătate a lunii august, iar la cele înmulțite generativ, maximele s-au situat în primul an de vegetație la sfîrșitul lunii august sau începutul lunii septembrie și în al doilea an la începutul lunii iulie. La înmulțirea prin răsad, momentul de maxim conținut în ulei eteric depinde de perioada plantării răsadului, care se poate face primăvara sau vara [95].

Producția de drog, conținutul său în ulei eteric și acțiunea sa farmacologică sînt în general pozitiv influențate de îngrășăminte. Cele minerale complete (NPK) au dat rezultate satisfăcătoare [5, 21, 97]; administrate separat, P și K, au dat sporuri de producție similare cu cele obținute cu NPK; rezultate remarcabile s-au obținut cu superfosfat, 1,63% ulei eteric în drog față de numai 0,17—0,88% în cel provenit de la plante netratate [96]. Azotul, deși determină o sporire a producției de rădăcini, nu mărește conținutul în ulei eteric [97]. Acțiunea farmacologică, testată biologic, a fost mărită îndeosebi sub acțiunea îngrășămintelor organice (gunoi de grajd) singure sau suplimentate cu superfosfat [96], dar și prin administrarea de NPK sau numai de N [97].

S-au înregistrat însă și unele rezultate negative în încercările de a mări conținutul rădăcinilor în ulei eteric și valepotriate prin administra-

Scanned with OKEN Scanner

rea de îngrăşăminte minerale [93]. În unele soluri deficitare în elemente nutritive rădăcinile au prezentat un conţinut ridicat în valepotriate [58].

Calciul produce efecte diferite în funcţie de pH-ul solului şi de natura substanţei aplicate; $CaCO_3$ sporeşte conţinutul în ulei eteric, atît în sol acid (pH 5,6), cît şi alcalin (pH 7,6); CaO nu are acest efect, influenţînd chiar defavorabil acţiunea biologică a rădăcinilor [99]. Amendamentele cu humus (Humofos) sau cu humat de Na măresc în general conţinutul rădăcinilor în ulei eteric [98]. Fertilizarea cu îngrăşăminte minerale are drept urmare o sporire a azotului în plantă [93] şi în general o modificare a conţinutului ei în elemente, ceea ce permite o estimare a necesarului de îngrăşăminte prin analize chimice [100].

Din cele peste 40 de ierbicide testate efecte bune au avut Clorprofanul aplicat toamna după plantare, Metobromuronul aplicat primăvara şi Nitrofenul sau un amestec între Nitrofen şi Simazin aplicate în luna mai. Producţia de rădăcini ca şi conţinutul în ulei eteric şi în valepotriate n-au fost influenţate [106].

Ameliorarea. Dată fiind marea variabilitate a speciei, respectiv a subspeciilor şi varietăţilor, pentru ameliorare şi creare de soiuri s-a aplicat în primul rînd metoda selecţiei individuale [3, 86, 101, 102]. S-au obţinut astfel soiuri valoroase cum este soiul Merkator din R. D. Germană, introdus în cultură în 1958 [3] sau soiul creat în Polonia [27]. Pentru înmulţirea materialului ameliorat se recomandă cea vegetativă, în acest scop fiind de preferat subspeciile octoploide cu stoloni [3].

Bibliografie

1. E. WALTHER, „Mitt. Thür. Bot. Ges., Beiheft 1, Weimar, 1949.
2. V. N. VOROSILOV, „Lekarstvenaia Valeriana", Izd. Acad. Nauk SSSR, Moskva, 1959.
3. E. EISENHUTH, *Pharmazie*, **10**, 501 (1955); **11**, 271 (1956); *Herba Hung.*, **5**, 2—3, 138 (1966).
4. Sz. BÁRANYAI, *Gyógyszerészet*, **4**, 52 (1960).
5. E. COICIU şi G. RÁCZ, „Plante medicinale şi aromatice", Edit. Academiei, Bucureşti, 1962, p. 570.
6. A. TREBS, *Pharm. Praxis, Beil. Pharmazie*, *8*, 189 (1965).
7. L. W. WINKLER, *Pharm. Zentralhalle*, **73**, 614 (1932).
8. H. IHBE, Dissertation, Univ. Zürich, 1937.
9. T. E. WALLIS şi P. K. SANYAL, *J. Pharm. Pharmacol.*, **20**, 272 (1947).
10. F. AUSTER şi J. SCHÄFER, „Arzneipflanzen", Lieferung 18, G. Thieme, Leipzig, 1958.
11. H. DRUCREY şi G. KOHLER, *Arch. Exp. Path. Pharmacol.*, **183**, 106 (1936).
12. P. CARLES, *J. Pharm. Chim.*, **12**, 148 (1900).
13. C. WEHMER, „Die Pflanzenstoffe", G. Fischer, Jena, 1931, p. 1191.
14. E. GILDEMEISTER şi F. HOFFMANN, „Die Ätherischen Öle", Akademie Verlag, Berlin, vol. VII, 1961, p. 545.
15. E. F. HEEGER şi K. BAUER, *Pharmazie*, **1**, 27 (1946).
16. R. HEGNAUER şi T. MEIJERS, *Planta Med.*, **6**, 349 (1958).
17. E. F. HEEGER şi C. ROSENTHAL, *Pharmazie*, **4**, 380 (1949).
18. L. FAUCONNET, *Ber. Schweiz. Bot. Ges.*, **57**, 122 (1946); *Schweiz. Apotheker-Ztg.*, 85, 17 (1947).
19. B. JANACKOVIC, „Our experiences with the Valerian culture", Ed. Inst. Research. Med. Plants, Belgrad, 1960.
20. C. ROSENTHAL, *Pharmazie*, **5**, 279 (1950).

Scanned with OKEN Scanner

VINCA MINOR L.

După unii autori [1], genul *Vinca (Apocinaceae)* ar cuprinde numai trei specii: *Vinca minor* L., răspîndită mai ales în centrul Europei, *Vinca maior* L. care creşte în bazinul mediteranean şi *Vinca herbacea* Waldst. et Kit. frecventă în estul Europei pînă spre Munţii Caucaz. Cele trei specii se găsesc şi în flora ţării noastre, fiind cunoscute sub numele de saschiu. Numai *V. minor* furnizează drogul oficinal *Herba Vincae minoris* sau *Folium Vincae minoris;* pentru a se acoperi cererea tot mai mare în aceste droguri, specia se cultivă în scop medicinal. Atît *V. minor* cît şi *V. major*, plante ierboase perene, cu tulpină repentă, lungă pînă la 2—3 m, cu frunze persistente şi flori de culoare albastră, se cultivă şi ca plante ornamentale, mai ales prin cimitire. În flora spontană *V. minor* poate fi întîlnită în păduri tinere din regiuni deluroase, în hăţişuri sau pe soluri stîncoase, umbrite, unde formează uneori covoare întinse.

Speciei *V. minor,* utilizată de multă vreme în medicina populară, i se atribuie o acţiune uşor astringentă şi antigalactagogă. După ce s-a stabilit prin anul 1954 acţiunea simpatolitică, spasmolitică şi hipotensivă a alcaloizilor săi, dintr-un remediu anodin ea a devenit o plantă medicinală importantă. Herba sau frunzele care se recoltează tot timpul anului, servesc aproape exclusiv la extragerea alcaloizilor.

COMPOZIŢIA CHIMICĂ

Herba

Substanţe anorganice. Frunzele uscate conţin 6,21—11,48%, iar herba 4,62—8,29% cenuşă [2]. În partea aeriană a plantei s-au găsit următoarele elemente: 0,54% CaO, 0,012% Na, 0,50% P_2O_5, 27 mg% Fe, 23,5 mg% Mn, 3,5 mg% Zn, 1,09 mg% Cu, 0,006 mg% Mo [3], 1,5—2,0% N şi 0,7—1,0% K_2O [4].

Compuşi organici. Compuşii organici principali din herba sînt alcaloizi cu nucleu indolic, localizaţi în laticifere şi în vacuolele celulelor din parenchimul hipodermic [5]. Conţinutul drogului în alcaloizi variază în funcţie de diverşi factori, inclusiv provenienţa; în Ungaria valorile găsite variază între 0,11—1,26% [4, 6—11], media fiind 0,20—0,40%, în R. D. Germană 0,27—0,83% [12], în Iugoslavia 0,30—0,57% [13], în Cehoslovacia între 0,21—0,37% [2]; în Polonia conţinutul maxim a fost 0,51% [14], în R. S. S. Ucraineană 1,35% [15]; herba din România conţine 0,50—0,62% [16], sau chiar 1% [12]. Frunzele sînt ceva mai bogate în alcaloizi decît herba [2, 13].

Scanned with OKEN Scanner

Alcaloidul principal este vincamina [17—20], cantitatea căruia variază de asemenea în limite largi după proveniență. S-au găsit valori cuprinse între 0,04—0,29% p.u. [8, 9, 12, 14, 21], reprezentînd 10—45% din totalul de alcaloizi [6, 9, 11, 12]. S-a constatat existența unei corelații pozitive între conținutul de alcaloizi totali și procentul de vincamină [11].

Din vincamina brută s-a separat inițial, prin cristalizare fracționată un produs considerat multă vreme a fi un izomer al vincaminei și denumit izovincamină [22], dar care ulterior s-a dovedit a fi un amestec de vincamină și alți trei alcaloizi denumiți vincină, vincaminină (vincareină) [18], vincinină (vol. III, p. 2488) [23—26]. Totodată s-a demonstrat că alcaloidul cunoscut sub numele de minorină [18, 27] este de fapt vincamină [19].

În ultima vreme din herba s-au mai izolat și caracterizat, un număr foarte mare de alcaloizi (circa 40), avînd la bază diferite tipuri de structură indoilcă (eburnamină, aspidospermină, acuamicină, chebracamină, lochnerină etc.), dintre care fac parte alcaloizii (în ordine alfabetică): (+)-chebracamina ,(+)-1,2-dehidroaspidospermidina [18], desacetilacuamilina [28], dimetoxieburnamonina [29], eburnamina, eburnamenina, (±)-eburnamonina [18], epipleiocarpamin-N^4-oxid [38], epivincamina [18, 30, 60], (±)-ind-N-metilchebracamina [30], izoeburnamina, (+)-N-metilaspidospermidina [18], N′-metil-2β,16β-dihidroacuamicina [38], 11-metoxieburnamonina [29], metoximinovincina [31], 16-metoxivincadiformina [32], minovina [18], minovincina [31, 60, 61], minovincinina [31], perivincina [33], picrinina [34], vinactina [29], (—)-vincadiformina [31], vincadina [18], vincamidina (strictamina) [18, 19, 25], vincaminoreina [18, 19], vincaminorina [19, 24], vincaminoridina [30], vincanorina [18], vincaridina [30], vincasina [29], vincatina [32], vincatrina [29], vincesina [32], vincina [23, 35, 60], vincorina [18], vinomina [36], vinorina [37], vinoxina [18, 38], vintisina [19].

S-au pus în evidență în herba numeroși aminoacizi liberi ca acizii γ-aminobutiric, aspartic și glutamic, alanină, arginină, asparagină, glicină, histidină, izoleucină, leucină, lizină, fenilalanină, prolină, serină, treonină, tirozină și valină. Frunzele sînt mai bogate în aminoacizi liberi decît alte părți ale plantei [46, 47].

Flavone au fost semnalate întîi în flori, din care s-a extras robinina, o diglicozidă a camferolului [48]. Din frunze și herba s-au izolat 3-ramnoglucozil-7-glucozida și 3-ramnoglucozil-7-galactozida camferolului, 3-rutinozil-7-glucozida și 3-ramnoglucozil-7-glucozida quercetolului [49, 50], precum și β-glucozida acidului 2,3-dihidroxibenzoic [40], cunoscut încă mai demult sub denumirea de vincozidă [39] care apare în cantitate mai mare în frunzele tinere (0,3% p.u.) [40]. Sînt prezenți în herba și diverși acizi fenolici liberi, ca acizii pirocatechic, cafeic și *p*-hidroxibenzoic [41], precum și taninuri [51].

Frunzele conțin o cantitate destul de mare de acid ursolic (1,34—3,7%) [42—45, 60]. Tot din frunze s-au izolat ornol (0,032%), β-sitosterol și triacontan [42, 43, 60].

Drogul mai conține carotenoide (0,13%) [51], dambonitol [52] și L-glutamat-carboxilază [53].

Rădăcinile. Ele conțin vincozidă în cantitate mai mare decît frunzele [40]. Aminoacizii identificați în partea aeriană a plantei, se întîlnesc și în rădăcini, dar în cantități mai mici [46, 47].

Scanned with OKEN Scanner

Variația compoziției chimice în decursul dezvoltării plantei

Conținutul plantei în alcaloizi variază în decursul perioadei de vegetație, dar datele disponibile sînt contradictorii. După unii autori, conținutul în alcaloizi totali prezintă două maxime, unul mai mic în lunile mai-iunie, în timpul înfloritului și altul mai mare în lunile august-septembrie, în timpul fructificării [9, 11, 47]; după alți autori, conținutul rămîne practic constant din aprilie pînă în iulie (0,45%), apoi sporește pînă în luna septembrie (0,66%) [4]. În general se consideră că alcaloizii ating un maxim în timpul înfloririi, cînd se recomandă recoltarea. În timpul iernii, conținutul în alcaloizi este minim [11].

Variația vincaminei nu urmează aceeași curbă ca a alcaloizilor totali; cantitatea maximă se înregistrează în lunile aprilie-mai [4, 9, 13], apoi scade puțin, menținîndu-se la același nivel pînă în luna noiembrie [9].

În variația diurnă [10], conținutul maxim în alcaloizi totali s-a găsit după amiaza pe la orele 19 [47]; la fel variază diurn și aminoacizii cu excepția acizilor aspartic și glutamic care scad în timpul zilei [47].

INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI

Condițiile pedoclimatice influențează acumularea alcaloizilor, conținutul în alcaloizi variind după regiune. Analizîndu-se în Ungaria conținutul în alcaloizi totali și vincamină al probelor colectate în 120 locuri din toate regiunile țării, s-a observat că în anumite regiuni delimitate geografic, plantele sînt mai bogate în alcaloizi decît în altele [8]. După unii autori, modificări de temperatură nu ar avea o influență evidentă asupra acumulării alcaloizilor [10], după alții, însă, insolația și căldura ar avea un efect pozitiv [11].

Fiind o plantă care crește frecvent în păduri din regiunea deluroasă, s-a crezut că o bună dezvoltare a ei ar necesita semiumbră, în consecință introducerea în cultură nu ar da rezultate satisfăcătoare. S-a constatat dimpotrivă, că planta cultivată în cîmp deschis în plin soare, nu numai că s-a dezvoltat bine, dar a avut un conținut mărit în alcaloizi și vincamină [4, 7, 9, 10]; s-a afirmat chiar că prin introducerea în cultură, conținutul în vincamină s-ar dubla [4, 54, 55]. În tot cazul, conținutul în alcaloizi totali crește în mod cert [11]. Astfel, introducîndu-se în cultură o populație din flora spontană cu un conținut de 0,27—0,68% alcaloizi totali, acesta a crescut la 0,435—0,83% [12]. Experiențe în care plantele au fost parțial umbrite au demonstrat că aceasta determină o scădere a alcaloizilor totali și a vincaminei [10].

Din alte experiențe s-a tras concluzia că acumularea alcaloizilor, fără a fi semnificativ influențată de pH-ul solului, este corelată cu elementele nutritive din sol, plantele cele mai bogate în alcaloizi fiind găsite pe soluri naturale bine aprovizionate cu nitrați și K, dar mai sărace în Ca [9]. Îngrășămintele minerale au un efect favorabil atît asupra producției de masă verde, cît și asupra conținutului în alcaloizi totali și vincamină; cele azotate singure, dublează producția de plantă și măresc

Scanned with OKEN Scanner

conținutul în alcaloizi, de exemplu de la 0,20 la 0,59% [4, 12, 56]; superfosfatul, K, Ca sau Mg măresc puțin sau deloc producția de masă verde [4, 56]; conținutul în alcaloizi este influențat pozitiv de N cu P și de NPK [4, 62].

Administrarea diferitelor microelemente nu a dus decît în unele cazuri la un spor mic de masă verde, iar efectul asupra conținutului în vincamină nu este concludent [12].

În experiențe întreprinse cu ierbicide triazinice (Simasin, Hungazin DT, Hungazin PK și A-1114), cele mai bune rezultate s-au obținut cu Hungazin DT aplicat înaintea plantării; dezvoltarea plantelor n-a fost întîrziată și conținutul în alcaloizi a rămas neafectat [57]. Pentru combaterea buruienilor rezistente la triazine, s-a experimentat un număr mare de ierbicide (29 din grupele acizilor alifatici halogenați, derivaților fenolici, acizilor fenoxialcanici, acizilor aromatici, ureei, uracilului etc.); nici în aceste cazuri conținutul plantei în alcaloizi nu a fost influențat. Ierbicidele cu acțiune de hormon au avut uneori efect pozitiv asupra acumulării de alcaloizi [58].

S-a observat că plantele din culturi sînt mai repede atacate de ciuperci din genul *Phoma, Septoria, Phyllosticta,* etc., decît cele din flora spontană [4, 59], ceea ce se atribuie, între altele, și conținutului lor mai mare în alcaloizi decît al celor crescute spontan [4]. Din experiențele întreprinse cu diverse pesticide pentru combaterea dăunătorilor a reieșit că problema este complexă, în declanșarea atacului fiind implicați și factori ecologici. Cultivarea plantelor în vase de vegetație cu pămînt de pădure din locurile de origine ale plantelor, în variate condiții experimentale (plin soare, umbră, stropiri dese sau rare, cu sau fără îngrășăminte), a demonstrat că între aceste variante nu există diferențe statistic asigurate cu privire la conținutul de alcaloizi totali, dar că plantele crescute în pămînt de pădure conțin cu 40—80% mai multă vincamină decît martorul, fiind totodată mai bine dezvoltate și mai rezistente la infecții [59].

Bibliografie

1. M. PICHON, *Men. Mus. Natl. Hist. Nat. (Paris) N. S. Botan.*, **1**, 145 (1950).
2. Z. BLAZEK și F. STARY, *Cesk. Farm.*, **13**, 315 (1964).
3. G. TÖLGYESI, *Herba Hung.*, **4**, *2*, 181 (1965).
4. R. HUBAY, *Herba Hung.*, **5**, *1*, 17 (1966); **6**, *1*, 27 (1967).
5. G. VERZAR-PETRI, „Post. Dzied. Leku Rosl. Pr. Ref. Dosw. Wyglozone Symp". (1970), 1972, p. 115.
6. K. SZÁSZ et al., *Planta Med.*, **7**, 234 (1959).
7. I. SÁRKÁNY, *Herba Hung.*, **1**, 155 (1962).
8. I. MATHE și E. SZABO, *Herba Hung.*, **2**, 289 (1963).
9. I. MATHÉ et al., *Herba Hung.*, **6**, *1*, 39 (1967).
10. I. MATHÉ, *Herba Hung.*, **4**, *1*, 47 (1965); *Bot. Kozlem.*, **56**, 93 (1969).
11. G. MÁRK et al., *Herba Hung.*, **8**, *3*, 19, 33 (1969).
12. R. W. NECZYPOR, *Pharmazie*, **20**, 735 (1965); **24**, 273, 342 (1969).
13. M. GORUNOVIC și P. LUKIC, *Archiv. Farm.*, **19**, 139 (1969).
14. F. KACZMAREK și G. LUTOMSKI, *Biul. Inst. Rosl. Leczn.*, **8**,, 1 (1962).
15. P. M. LJAPUNOVA și J. G. BORYSIUK, *Pharmaz. J. (Kiew)*, **16**, 48 (1961).
16. I. CIULEI, Teză, Fac. farm. București, 1968.
17. E. SCHLITTLER și A. FURLENMEIER, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 2017 (1953).

Scanned with OKEN Scanner

VIORICA CUCU, CORNEL BODEA, CRISTINA CIOACĂ
TRATAT DE BIOCHIMIE VEGETALĂ. PARTEA A II-a.
Compoziția chimică a principalelor plante de cultură.
vol. 4. *Plante medicinale și aromatice*

TREATISE OF VEGETAL BIOCHEMISTRY. PART II.
Chemical composition of the main cultivated plants.
vol. 4. *Medicinal and aromatic plants*
București, Editura Academiei R. S. România, 1982, 408 p.

ABSTRACT

This volume treating the chemical composition of the main cultivated medicinal and aromatic plants includes 62 species grown in Europe and other continents. The attention was directed to all the compounds encountered in every part of the plant, as well as to the modifications of the chemical composition induced by ontogenesis and by various external influences, according to the following plan:

— the brief outline of the origin, distribution and utilization of the species is followed by the chemical composition of the useful parts of the plant which justify their cultivation on larger areas; special consideration is given to the physiological active principles, but all the isolated compounds are surveyed.

— the following chapter deals with the compounds found in all the other organs of the plant; thus in a unity of treatment the chemical composition of the whole plant is displayed. The characteristics of the various compounds can be found in vol. I—III of this work or in any other volume of plant biochemistry, while for more recently isolated ones the reader is referred to the literature references accompanying each compound mentioned in the text.

— according to the available literature the following sections are then discussed: diurnal and ontogenetic variations of the chemical composition; modification of the chemical composition by external influences owing to climate, agrotechnique, fertilizers, herbicides and infections; amelioration of the quality of the species.

The references accompanying each species include recent findings especially of the last decades (up to 1980).

BIBLIOTECA JUVEȚEANĂ „GH. ... IAȘI

Scanned with OKEN Scanner

Redactor: HENRIETTE TURCU
Tehnoredactor: MAGDALENA IACOB

Bun de tipar 2 VII 1982. Format 16/70×100. Coli de tipar 25,50 C. Z. pentru biblioteci mari: 581. 19. C. Z. pentru biblioteci mici: 577. 1 : 58

Comanda nr. 181
Întreprinderea poligrafică Cluj
Municipiul Cluj-Napoca
B-dul Lenin nr. 146
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Scanned with OKEN Scanner

Aceste considerații constituind criteriile de elaborare a părții a II-a a Tratatului de biochimie vegetală consacrată compoziției chimice a principalelor plante de cultură, au ghidat și pe autorii volumului de față în prezentarea compoziției chimice a principalelor plante medicinale și aromatice cuprinse fiind 62 de specii cultivate în Europa și alte continente.

După o scurtă prezentare a originii, distribuției și utilizării speciei este arătată compoziția chimică, mai întîi a organelor utilizate și apoi a celorlalte părți ale plantei. Urmează analiza variației diurne și ontogenetice a compoziției chimice și a modificărilor survenite sub acțiunea factorilor externi, cum sînt clima, măsuri agrotehnice, îngrășăminte, ierbicide, dăunători și ameliorări vizînd îmbunătățirea calitativă a speciei.

Amplele indicații bibliografice care însoțesc fiecare specie tratată permit o documentare suplimentară asupra tuturor compușilor și factorilor menționați în text.

Volumul se adresează unui cerc larg de specialiști, farmaciști, medici, biochimiști, fiziologi, ingineri agronomi, cadre de cercetare și tehnicieni din ramurile industriale care utilizează sau prelucrează plante medicinale și aromatice de cultură.

Scanned with OKEN Scanner